

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Martina Marinković

Zagreb, 2008.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

**OTAPANJE ALUMINIJEVE OKSIDNE KERAMIKE
U OTOPINAMA KLORIDNE KISELINE**

Mentor:
Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Martina Marinković

Zagreb, 2008.

Izjava

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu „Otapanje aluminijske oksidne keramike u otopinama kloridne kiseline“ izradila samostalno koristeći navedenu literaturu i znanje stečeno tijekom studija.

Stručnu pomoć u odabiru literature, definiranju postupaka te korisnim savjetima prilikom izrade pružila mi je mentorica prof. dr. sc. Lidija Ćurković.

SADRŽAJ:

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	2
2.1. Definicija i podjela keramičkih materijala	2
2.2. Podjela tehničke keramike	3
2.3. Aluminijska oksidna keramika (Al_2O_3)	4
2.3.1. Svojstva aluminijske oksidne keramike	4
2.3.2. Struktura aluminijske oksidne keramike	7
2.4. Postupci proizvodnje tehničke keramike	9
2.4.1. Oblikovanje	10
2.4.2. Sinteriranje	11
2.5. Korozija	15
2.5.1. Metodologija ispitivanja kemijske postojanosti	16
2.5.2. Kemijski mehanizmi korozije keramike	17
2.5.2.1. Kongruentno otapanje uz jednostavnu disocijaciju	17
2.5.2.2. Kongruentno otapanje uz kemijsku reakciju sa otapalom	18
2.5.2.3. Inkongruentno otapanje uz nastajanje kristalne faze kao produkta reakcije	19
2.5.2.4. Inkongruentno otapanje uz nastajanje amorfnih slojeva	19
2.5.2.5. Ionska izmjena	20
2.5.3. Brzina korozijske reakcije keramike sa kristalnom strukturom	21
2.5.4. Vrste korozije	22
2.5.4.1. Ispitivanje otpornosti na koroziju u kapljevitoj fazi	22
2.5.5. Korozija aluminijske oksidne keramike	24
2.6. Primjena	29

3. Eksperimentalni dio	33
3.1 Određivanje kemijskog sastava sirovine i praha aluminijskog oksida.....	33
3.2 Priprema uzoraka za ispitivanje kemijske postojanosti.....	33
3.3 Ispitivanje kemijske postojanosti aluminijske oksidne keramike.....	34
 4. Rezultati i diskusija	 35
4.1. Kemijski sastav sirovine i keramičkog praha Al_2O_3	35
4.2 Rezultati ispitivanja kemijske postojanosti Al_2O_3 keramike.....	35
4.2.1. Količina eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike.....	35
4.2.2. Konstanta brzine korozije Al_2O_3 keramike u vodenoj otopini HCl.....	38
4.2.3. Stupnjevi otapanja kemijskih elemenata.....	40
 5. Zaključci	 48
 6. Literatura	 49

SAŽETAK

U radu je ispitana kemijska postojanost aluminijske oksidne keramike u kloridnoj kiselini uz tri različite koncentracije kiseline ovisno o vremenu kontakta kloridna kiselina - aluminijska oksidna keramika. Sva ispitivanja provedena su paralelno sa 10 uzoraka.

Prije i nakon kontakta uzoraka keramike sa kiselim medijem svim uzorcima određena je masa i ukupna površina.

U mediju nakon djelovanja kiseline izmjerena je količina eluiranih iona Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} , Si^{4+} i Fe^{3+} .

Da bi se dobio uvid u topljivost pojedinih sastojaka uzorka iz količine eluiranih iona Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} , Si^{4+} i Fe^{3+} izračunati su stupnjevi otapanja za svaki kemijski element.

Rezultati izmjerenih količina eluiranih iona, izračunatih vrijednosti konstanti brzine korozije i stupnjeva otapanja svih elemenata ukazuju da ispitivana aluminijska oksidna keramika pokazuje dobru kemijsku postojanost u otopinama kloridne kiseline.

POPIS SLIKA:

- Slika 1. Aluminijska oksidna keramika
- Slika 2. Aluminijska oksidna keramika
- Slika 3. Mikrostruktura mikrokristalne aluminijske oksidne keramike [2]
- Slika 4. Mikrostruktura grubokristalne aluminijske oksidne keramike [2]
- Slika 5. Struktura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (KB=4, O^{2-} : gusta heksagonska jedinična ćelija (HCP); Al^{3+} : u oktaedarskim prazninama) [5]
- Slika 6. Utjecaji na mikrostrukturu [2]
- Slika 7. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnu obradu (sinteriranje)
- Slika 8. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [1]
- Slika 9. Suho sinteriranje [5]
- Slika 10. Mokro sinteriranje [5]
- Slika 11. Shematski prikaz dva moguća načina kojima čestice uslijed sinteriranja mogu sniziti svoju energiju: a) zgušnjavanje, b) okrupnjavanje[5]
- Slika 12. Faze koje su uključene u procijenu kemijske postojanosti [7]
- Slika 13. Kongruentno otapanje uz ravnomjerno povlačenje površine koja se otapa [7]
- Slika 14. Kongruentno otapanje uz kemijsku reakciju sa otapalom – ravnomjerno povlačenje površine koja se otapa [7]
- Slika 15. Inkongruentno otapanje uz pojavu produkata kemijske reakcije na površini [7]
- Slika 16. Korozija površine uz kemijsku reakciju između otapala i površine materijala [7]
- Slika 17. Izlučivanje natrija iz aluminosilikatnog stakla [7]
- Slika 18. Primjeri proizvoda od aluminijske oksidne keramike
- Slika 19. Primjena u strojogradnji
- Slika 20. Mlaznice, brtvene pločice, vodilice konca [3]
- Slika 21. Visokotlačne brtve
- Slika 22. Primjena u biomehanici
- Slika 23. Izolacijske perforirane cijevi [2]
- Slika 24. Izolacijski dijelovi [2]

Slika 25. Primjena u elektronici

Slika 26. Supstrati [2]

Slika 27. Sinterirani uzorak za ispitivanje kemijske postojanosti

Slika 28. Količine eluiranih Al^{3+} iona iz Al_2O_3 keramike ovisno o vremenu kontakta pri različitim koncentracijama HCl kiseline

Slika 29. Količine eluiranih Ca^{2+} iona iz Al_2O_3 keramike ovisno o vremenu kontakta pri različitim koncentracijama HCl kiseline

Slika 30. Količine eluiranih Na^+ iona iz Al_2O_3 keramike ovisno o vremenu kontakta pri različitim koncentracijama HCl kiseline

Slika 31. Količine eluiranih Fe^{3+} iona iz Al_2O_3 keramike ovisno o vremenu kontakta pri različitim koncentracijama HCl kiseline

Slika 32. Količine eluiranih Mg^{2+} iona iz Al_2O_3 keramike ovisno o vremenu kontakta pri različitim koncentracijama HCl kiseline

Slika 33. Količine eluiranih Si^{4+} iona iz Al_2O_3 keramike ovisno o vremenu kontakta pri različitim koncentracijama HCl kiseline

Slika 34. Ovisnost ukupne količine eluiranih iona (zbroj količine eluiranih iona Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} i Fe^{3+}) iz Al_2O_3 keramike o vremenu pri različitim masenim koncentracijama HCl otopine

Slika 35. Linearna ovisnost kvadrata ukupne količine eluiranih iona u HCl kiselini o vremenu, za određivanje vrijednosti parabolne konstante brzine reakcije

Slika 36. Odnos stupnja otapanja pojedinih elemenata ovisno o vremenu izloženosti u 2 % -tnoj otopini HCl

Slika 37. Odnos stupnja otapanja pojedinih elemenata ovisno o vremenu izloženosti u 10 % -tnoj otopini HCl

Slika 38. Odnos stupnja otapanja pojedinih elemenata ovisno o vremenu izloženosti u 20 % -tnoj otopini HCl

Slika 39. Promjena stupnja otapanja ovisno o koncentraciji kloridne kiseline HCl i vremenu izloženosti za Al^{3+} (A); Ca^{2+} (B); Na^+ (C); Fe^{3+} (D); Mg^{2+} (E); Si^{4+} (F)

POPIS TABLICA:

Tablica 1. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera

Tablica 2. Usporedba vrijednosti svojstava tehničke keramike s aluminijem i čelikom

Tablica 3. Neke uobičajne strukture keramike [5]

Tablica 4. Udjel ionskog karaktera veze za neke keramičke materijale

Tablica 5. Skupljanje nekih keramičkih materijala [1]

Tablica 6. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [1]

Tablica 7. Gubitci zbog korozije pojedinih vrsta keramike u različitim medijima [8]

Tablica 8. Kemijska postojanost aluminijske oksidne keramike [2]

Tablica 9. Kemijska postojanost Al_2O_3 i SiC u otopinama kiselina [9]

Tablica 10. Količina eluiranih iona aluminijske oksidne keramike nakon 110 dana u HCl [7]

Tablica 11. Uvjeti mjerenja koncentracije iona Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} , Mg^{2+} i Si^{4+} AAS metodom

Tablica 12. Kemijski sastav uzorka sirovine i granulata aluminijskog oksida (Al_2O_3)

Tablica 13. Vrijednosti parabolne konstante brzine korozije (K_p) za Al_2O_3 keramiku u različitim koncentracijama otopine kloridne kiseline (HCl)

Tablica 14. Vrijednosti ionskih radijusa Mg , Ca , Si , Na , Fe i Al .

Tablica 15. Razlika u veličini radijusa elemenata u odnosu na aluminij i valencija (naboj).

1. UVOD

Aluminijeva oksidna keramika (Al_2O_3) smatra se najvažnijim materijalom iz grupe oksidne keramike. Odlikuje se najširokom primjenom od svih oksidnih keramika zbog svojih odličnih svojstava, poput visoke čvrstoće i tvrdoće, dobre temperaturne stabilnosti, velike otpornosti na trošenje te odlične kemijske postojanosti pri povišenim temperaturama.

Pod pojmom kemijske postojanosti keramike smatra se otpornost keramike na kemijski utjecaj nekog medija. Svi keramički materijali smatraju se skoro sasvim kemijski postojanima, ali samo zato što je brzina korozije kod keramika znatno niža nego kod metala, a sam korozijski proces nije elektrokemijski kao kod metalnih materijala. Keramika nije vodljivi materijal pa je korozija kod keramike posljedica topljivosti u različitim agresivnim medijima.

U diplomskom radu će se ispitati stupanj otapanja aluminijeve oksidne keramike, čistoće 99,8%, u kloridnoj (HCl) kiselini. Ispitivanja će se provesti u tri otopine kloridne kiseline različitih koncentracija kiseline i to u otopinama 2%, 10% i 20% HCl. Ispitivanje se provodi paralelno na 30 sinteriranih uzoraka aluminijeve oksidne keramike, odnosno po 10 uzoraka za svaku koncentraciju otopine, ovisno o vremenu kontakta kloridna kiselina – aluminijeva oksidna keramika.

Prije i nakon izlaganja keramike otopinama kiseline, svim uzorcima odredit će se masa i ukupna površina. Kemijska postojanost aluminijeve oksidne keramike pratit će se mjerenjem količine eluiranih iona Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Si^{4+} u ispitivanim otopinama različitih koncentracija kloridne kiseline.

Otapanje aluminijeve oksidne keramike u otopinama kloridne kiseline 2 % HCl, 10 % HCl, 20 % HCl najbolje se opisuje stupnjevima otapanja. U diplomskom radu izračunat će se stupnjevi otapanja za svaki kemijski element te će se dobiti uvid u topljivost pojedinih sastojaka uzorka aluminijeve oksidne keramike.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. DEFINICIJA I PODJELA KERAMIČKIH MATERIJALA

Keramički materijali su anorganski i nemetalni čvrsti spojevi, koji postižu svoja tipična svojstva pod utjecajem visoke temperature ili ponekad pod utjecajem temperature i tlaka [1]. Takvi čvrsti spojevi uključuju barem dva elementa pod uvjetom da je barem jedan od njih nemetal.

Anglosaksonski jezici pod pojmom 'ceramics' podrazumijevaju uz keramiku i staklo, emajl, staklokeramiku te anorganska vezivna sredstva (cement, vapno, gips). [2]

Keramička industrija u Njemačkoj dijeli keramiku prema veličini zrna na grubu keramiku (granična veličina zrna iznosi od 0,1 mm do 0,2 mm) i na finu keramiku (ako su sastavni dijelovi strukture manji od 0,1 mm i nisu vidljivi okom, neovisno o materijalu) [2].

U grubu keramiku ubraja se opeka i ostali uobičajeni vatrostalni materijali. U sitnozrnatu, odnosno, finu keramiku ubrajaju se keramika za kuhinjsko posuđe, keramika za sanitarije, ukrasna keramika te zidne i podne pločice. Najvažniji predstavnik fine keramike je tehnička keramika.

Tehnička keramika je skupni naziv za sve keramičke materijale i proizvode za tehničku primjenu. Takva keramika se opisuje različitim pojmovima poput visokokvalitetne keramike, konstrukcijske, industrijske, inženjerske, funkcionalne, rezne keramike, elektrokeramike i biokeramike [2]. Primjeri proizvoda od aluminijske oksidne keramike prikazani su na slikama 1 i 2.



Slika 1. Aluminijske oksidne keramike



Slika 2. Aluminijske oksidne keramike

2.2. PODJELA TEHNIČKE KERAMIKE

Tehnička keramika je sitnozrnata keramika za tehničku primjenu. Može se podijeliti prema mineralnom, odnosno kemijskom, sastavu na silikatnu, oksidnu i neoksidnu keramiku.

SILIKATNA KERAMIKA je najstarija vrsta keramike. Ona je najzahvalnija po pitanju cijene te je i pristupačnija od oksidne i neoksidne keramike zbog brojnih proizvodnih zahtjeva koje zadovoljava. Glavne sirovine kod njezine proizvodnje su glina, kaolin i talk. U silikatnu keramiku se ubrajaju porculan, steatit, kordijerit i mulit. Primjena ove keramike je u termotehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici, procesnoj tehnici te za izradu elektroinstalacija i vatrostalnih proizvoda [2].

NEOKSIDNA KERAMIKA je skupan naziv za keramičke materijale na temelju spojeva bora, ugljika, dušika i silicija. U ovu skupinu se ne ubrajaju ugljični proizvodi od amorfnog grafita. Najvažniji predstavnici ove skupine su silicijev karbid, silicijev nitrid, aluminijski nitrid, bor nitrid i bor karbid. Najčešća primjena neoksidne keramike je pri visokim temperaturama (dijelovi turbina i motora, dijelovi filtera i izmjenjivača topline). Koristi se kod alata za izvlačenje žica i cijevi te kod dijelova pumpi za agresivne medije u kemijskoj industriji i kod lonaca u metalurgiji za taljenje aluminijskih i bakrenih legura [4].

OKSIDNA KERAMIKA obuhvaća grupu materijala čiji sastav su uglavnom jednokomponentni i jednofazni metalni oksidi. Oksidna keramika ima izuzetno nizak ili nikakav udio staklene faze. Sirovine, visokog stupnja čistoće, proizvode se sinteriranjem pri čemu se dobiva ujednačena mikrostruktura. Predstavnici jednokomponentnih sustava su aluminijski oksid, magnezijev oksid, cirkonijski oksid i titanov oksid. Višekomponentni sustavi dijele se na miješanu oksidnu keramiku (aluminijski titanat, olovni cirkonij titanat [piezokeramika]) i na kompozitnu keramiku (aluminijski oksid ojačan cirkonijskim oksidom). Primjena oksidne keramike je u elektrotehnici i elektronici, ali se primjenjuje i u neelektrične svrhe, na primjer, u industriji papira ili tekstilnoj industriji.

2.3. ALUMINIJEVA OKSIDNA KERAMIKA (Al_2O_3)

2.3.1. Svojstva aluminijeve oksidne keramike

Aluminijeva oksidna keramika zauzima u grupi oksidne keramike najvažnije mjesto [4]. Najčešće se primjenjuje keramika s udjelom aluminijeva oksida Al_2O_3 u rasponu od 80% do 99 %. Slika 3 prikazuje mikrostrukturu aluminijeve oksidne keramike koja ima sitna zrna.



Slika 3. Mikrostruktura mikrokristalne aluminijeve oksidne keramike[2]

Tehnička keramika razlikuje se od metala i polimera po nekim svojstvima. Tablica 1 prikazuje usporedbu svojstava materijala.

Tablica 1. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera

	Keramika	Metal	Polimeri
Tvrdoća	↑	↓	↓
Modul elastičnosti	↑	↑	↓
Otpornost na visoke temperature	↑	↓	↓
Toplinska rastezljivost	↓	↑	↑
Duktilnost	↓	↑	↑
Otpornost na koroziju	↑	↓	↓
Otpornost na trošenje	↑	↓	↓
Električna vodljivost	↓	↑	↓
Gustoća	↓	↑	↓
Toplinska vodljivost	↓	↑	↓

↑ Tendencija k višim vrijednostima ↓ Tendencija k nižim vrijednostima

Prema podacima iz tablice 1 vidi se da je tvrdoća keramike veća od polimera i od metala. Ista prednost keramičkih materijala naspram metala i polimera uočava se i kod modula elastičnosti, otpornosti pri visokim temperaturama, kemijske postojanosti, ali i ostalih svojstava.

Sljedeća tablica 2 prikazuje svojstva nekih vrsta tehničke keramike, među kojima se ističu vrijednosti aluminijske oksidne keramike. Svojstva keramike se mogu usporediti sa svojstvima općeg konstrukcijskog čelika i samog aluminija. Predstavnici silikatne keramike su porculan i steatit, a oksidnu keramiku predstavljaju aluminijska oksidna keramika, koja ima više od 99% Al_2O_3 u svojoj strukturi i PSZ - djelomično stabiliziran cirkonijski oksid sa MgO, CaO ili Y_2O_3 . Od neoksidnih keramika u tablici se nalaze vrijednosti svojstava HPSN - vruće prešanog silicijskog nitrida i SiSiC - silicijski karbid sa slobodnim Si.

Tablica 2. Usporedba vrijednosti svojstava tehničke keramike s aluminijem i čelikom

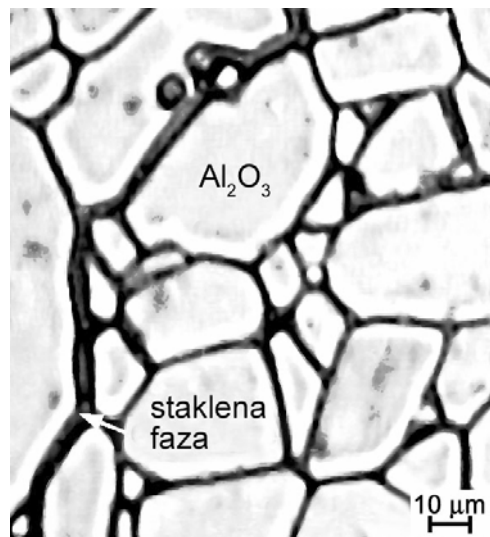
Svojstva materijala		Silikatna keramika		Oksidna keramika		Neoksidna keramika		Opći konstr. čelik	Al
		Porculan	Steatit	Al_2O_3 (>99%)	ZrO_2 (PSZ)	Si_3N_4 (HPSN)	SiSiC		
Gustoća	g/cm^3	2,3	2,7	3,94	6,00	3,40	3,12	7,87	2,80
Svojna čvrstoća (25°C)	MPa	110	140	520	1000	900	450	550	160
Modul elastičnosti	kN/mm^2	70	110	360	210	800	350	210	70
Lomna žilavost	$\text{MNm}^{-3/2}$	-	-	5,5	> 8	8,5	5,0	-	-
Toplinska rastezljivost (20 - 1000°C)	10^{-6}K^{-1}	8,0	9,0	8,0	5,0	3,3	10,0	13	21

Aluminijska oksidna keramika razlikuje se od ostalih materijala po sljedećim svojstvima: visoka gustoća, niska žilavost, visoka čvrstoća i tvrdoća, dobra otpornost abrazijskom trošenju, otporna prema djelovanju agresivne okoline, osim ograničene otpornosti prema lužinama, dobar električni izolator, niska otpornost toplinskom umoru i niska cijena sirovine. [3]

Aluminijeva oksidna keramika postaje prozirna uz odgovarajuću preradu te se zato može uspješno rabiti u optičkoj industriji. Nedostatak ove keramike je smanjena žilavost koja se može povećati kod Al_2O_3 kompozita gdje je druga faza TiC ili ZrO_2 , ili pak SiC visker. [3]

Aluminijeva oksidna keramika posjeduje neka posebna svojstva u odnosu na druge materijale, poput savojne čvrstoće, otpornosti na trošenje i otpornosti na visoke temperature te se zato uvelike primjenjuje u uvjetima mehaničkog opterećenja pri visokim temperaturama.

Važno je spomenuti da se svojstva aluminijeve oksidne keramike razlikuju u ovisnosti o strukturi keramike. Aluminijeva oksidna keramika može imati grubokristalnu ili mikrokristalnu strukturu [2]. Mikroskristalna struktura prikazana je na slici 3, a grubokristalna struktura na slici 4.



Slika 4. Mikrostruktura grubokristalne aluminijeve oksidne keramike [2]

2.3.2. Struktura aluminijeve oksidne keramike

Struktura čvrstih (krutih) tvari ovisi o načinu slaganja strukturnih jedinica i o vrsti veza, koje su ostvarene između strukturnih jedinica. [4] Strukturne jedinice mogu biti atomi, ioni, molekule, makromolekule.

Obzirom na način slaganja strukturnih jedinica moguće je ostvariti kristalnu strukturu, koja ima pravilan raspored strukturnih jedinica dugog doseg, zatim, amorfnu strukturu, koja nema pravilan raspored strukturnih jedinica dugog doseg, te kombinaciju kristalne i amorfne strukture. Kristalna struktura karakteristična je za metale, legure i keramiku, dok je amorfna karakteristična za staklo i voskove. Kombinacija kristalne i amorfne strukture karakteristična je za polimerne materijale.

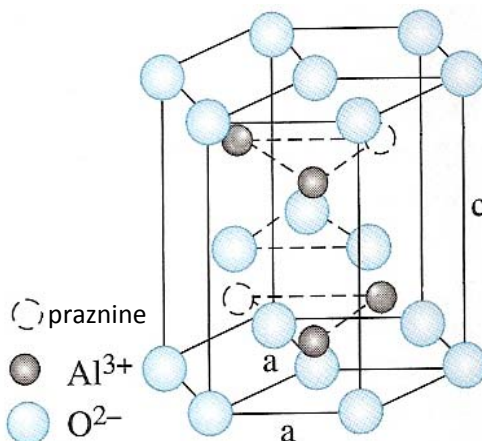
Sve kristalne strukture mogu se prikazati u 14 vrsta Bravaisovih rešetki razvrstanih u 7 osnovnih kristalnih sustava. Jedinična ćelija je temeljna strukturna jedinica iz koje se slaganjem može izgraditi čitav kristal ponavljanjem jedinične ćelije po kristalografskim osima. Jediničnoj ćeliji pripada određeni broj atoma (pripadni broj atoma – PBA). Atomi (kationi i anioni) imaju određeni koordinacijski broj, tj. broj atoma, koji “dodiruju” pojedini atomi, ili broj najbližih susjednih atoma.

Tablica 3 prikazuje uobičajene strukture keramičkih materijala, koji kristaliziraju u kubičnom i heksagonskom sustavu. Jedinične ćelije, koje se javljaju u tim kristalima su jednostavna kubična ćelija (eng. simple cubic SC), plošno centrirana kubična ćelija (eng. face-centered cubic FCC) te gusto slagana heksagonska ćelija (eng. hexagonal close-packed HCP).

Tablica 3. Neke uobičajene strukture keramike [5]

Struktura	Jedinična ćelija	Opća formula
Cezij klorid (CsCl)	SC	MX
Natrij klorid (NaCl)	FCC	MX
Fluorit (CaF ₂)	FCC	MX ₂
Silikati (SiO ₂)	FCC	MX ₂
Korund (Al₂O₃)	Heksagonska (HCP)	M₂O₃
Perovskit (CaTiO ₃)	SC	M ⁺ M ⁺⁺ X ₃
Spinel (MgAlO ₄)	FCC	M ⁺ M ⁺⁺ X ₄

Najstabilniji kristalni oblik Al_2O_3 je mineral korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Pored Al_2O_3 keramike, istu strukturu imaju Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 . Struktura korunda se zasniva na heksagonskom gustom slaganju kisikovih iona (ABABABAB) sa ionima aluminija smještenim u 2/3 oktaedarskih intersticijskih mjesta (slika 5) [6].



Slika 5. Struktura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{KB} = 4$, O^{2-} : gusta heksagonska jedinična ćelija (HCP); Al^{3+} : u oktaedarskim prazninama) [6]

Keramički materijali dijele se u dvije grupe kristala na osnovi primarnih (međuatomskih, kemijskih) veza [5] na ionsku i kovalentnu keramiku.

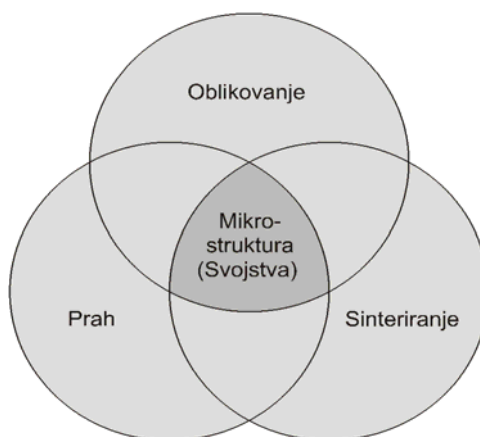
Ionski kristali sastoje se od pozitivno (kationa) i negativno (aniona) nabijenih iona, koji se međusobno elektrostatski privlače. Ioni u kristalu slažu se tako da se oko svakog kationa smjesti što više aniona i obratno. Broj aniona (koordinacijski broj, KB), koji se može smjestiti oko pojedinog kationa, određen je omjerom ionskih radijusa kationa i aniona ($r_{\text{kationa}}/r_{\text{aniona}}$) [5]. Udjel ionskog karaktera veze za neke keramičke materijale prikazan je u tablici 4.

Tablica 4 Udjel ionskog karaktera veze za neke keramičke materijale [5]

Materijal	Udjel ionskog karaktera veze, %
Si_3N_4	30
Al_2O_3	63
SiC	12

2.4. POSTUPCI PROIZVODNJE TEHNIČKE KERAMIKE

Proizvodnja tehničke keramike odvija se u nekoliko koraka. Upravo tim koracima u postupku proizvodnje utječe se na temeljna svojstva. Osim postupaka oblikovanja i sinteriranja, na strukturu, odnosno, na svojstva keramike važnu ulogu ima i odabir praha za proizvodnju. Sljedeća slika 6 prikazuje te utjecaje na mikrostrukturu keramičkih materijala [1].



Slika 6. Utjecaji na mikrostrukturu [2]

U cjelokupnom kompleksnom procesu proizvodnje, određeni prah, oblikovanje i proces sinteriranja zajedno utječu na stvaranje presudno važne mikrostrukture i time željenih svojstava proizvoda.

Keramički materijali dobivaju se tehnološkim procesom, koji se sastoji od sljedećih postupaka:

- Priprava keramičkog praha za oblikovanje
- Oblikovanje (dobivanje sirovca)
- Obrada sirovca
- Sinteriranje (pečenje sirovca)
- Završna obrada
- Kontrola kvalitete proizvoda
- Čišćenje proizvoda
- Pakiranje proizvoda

Najvažniji postupci u proizvodnji keramičkog materijala su priprava keramičkog praha, oblikovanje (dobivanje sirovca), a posebno je značajan postupak sinteriranja (pečenja sirovca).

2.4.1. Oblikovanje

Kod postupka oblikovanja ne smiju se stvarati različiti gradijenti gustoće i teksture, jer takve nesavršenosti kod sinteriranja dovode do deformacija i pojave zaostalih napetosti [2].

Izbor postupka oblikovanja najčešće se obavlja prema ekonomskim kriterijima što podrazumijeva broj komada u seriji, troškove procesa i kvalitetu sirovine. Ali, naravno, izbor ovisi i o tehničkim karakteristikama poput geometrije i veličine proizvoda.

Prilikom postupka oblikovanja dobiva se sirovac, odnosno, sirovi keramički proizvod spreman za pečenje. Masa za oblikovanje se sastoji od sirovine, pomoćnog sredstva za sinteriranje (uglavnom anorganske tvari, poput MgO), te sredstava za oblikovanje, što su uglavnom organske tvari, poput sredstva za tečenje, sredstva za plastificiranje i sredstva za ojačanje [1].

Mase za oblikovanje se dijele prema udjelu vlage na suspenzije (udio vlage oko 60 – 70%), keramička tijesta (udio vlage oko 25 – 30%) i granulati (keramički prah) (udio vlage oko 5%). Suspenzije se oblikuju lijevanjem folija ili suspenzijskim lijevanjem dok se keramička tijesta oblikuju plastično, odnosno, ekstrudiranjem ili injekcijskim prešanjem.

Pri dobivanju proizvoda od aluminijske oksidne keramike, cilj je dobiti granulati, odnosno, keramički prah, koji ima najmanji udio vlage, oko 5%. Takva masa za oblikovanje se preša, mokro ili suho, nakon punjenja kalupa. Prešanje može biti jednosmjerno te hladno ili vruće izostatičko prešanje.

Oblikovanjem se postiže zgušnjavanje mase čime se dobiva dovoljna čvrstoća i oblik, koji omogućuju daljnu obradu (slika 7). Pri postupcima oblikovanja važno je da se dobiju sirovci, koji imaju jednaku gustoću i teksturu po cijelom presjeku. Ako bi prilikom oblikovanja dobili sirovce, koji imaju različitu gustoću postupkom pečenja (sinteriranja), pojavit će se naprezanje i doći će do deformacije [1].



Slika 7. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnu obradu (sinteriranje)

2.4.2. Sinteriranje

Nakon postupaka oblikovanja proizvedeni sirovci se još nazivaju i zelenim izratcima. Svi sastojci, koji bi mogli izgorjeti ili ishlapiti pri visokim temperaturama, moraju se ukloniti iz sirovaca prije postupka pečenja.

Budući da oblikovana masa sadrži vodu prvi postupak je uklanjanje vlage sušenjem, čime se smanjuje volumen, što se naziva skupljanje zbog sušenja. Što je veći sadržaj vlage u sirovcu, skupljanje će biti veće. Ono ovisi o vrsti sirovine, o veličini zrna i o postupku oblikovanja.

Sušenje se mora provoditi polagano i prilagoditi se pojedinim keramičkim izradcima, jer pri prebrzom sušenju može doći do deformacije ili pojava pukotina.

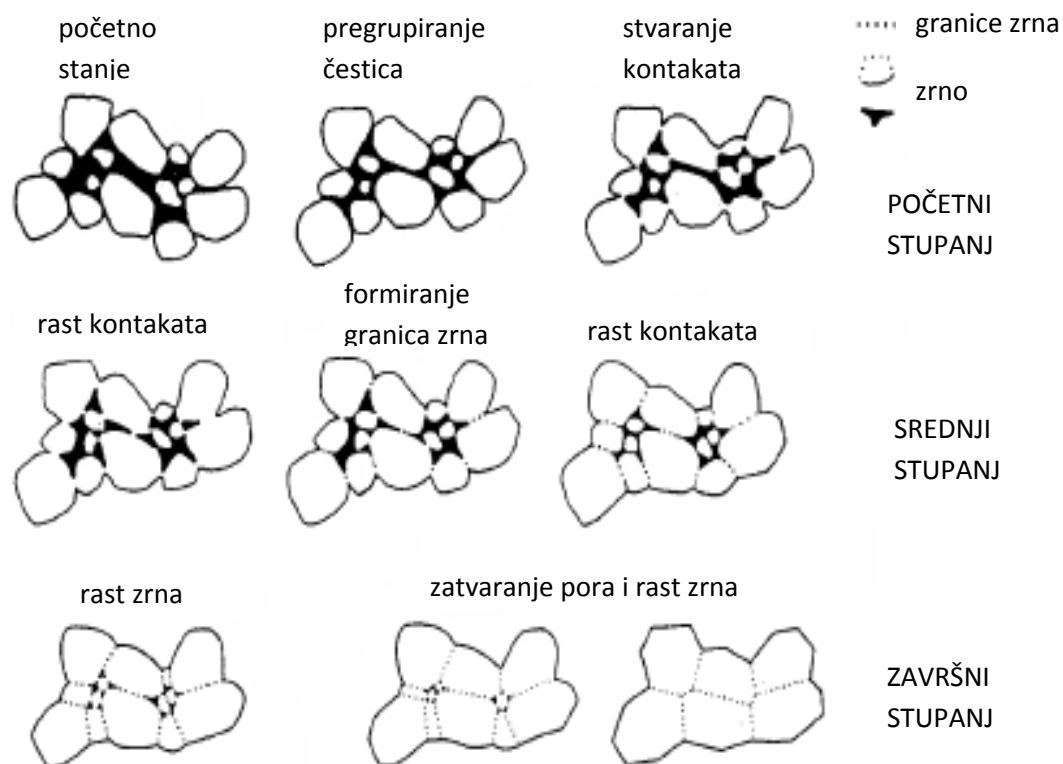
Nakon sušenja se uklanjaju preostala sredstva za plastificiranje, tečenje i očvršćivanje. To se obavlja uz određeno vrijeme, temperaturu, tlak i atmosferu.

Prije sinteriranja se provodi proces prožarivanja (pretpečenja). Prožarivanje se obavlja uz malu brzinu skupljanja čime se povećava čvrstoća. Uzorci dobiveni nakon prožarivanja imaju bolja mehanička svojstva od sirovca, a lošija od sinteriranog materijala što omogućuje lakšu strojnu obradu.

Keramička veza, a time i veća čvrstoća, postiže se tek pečenjem pri visokim temperaturama (sinteriranjem) budući da u sirovom izratku postoje slabe veze između čestica.

Sinteriranje je postupak pečenja sirovca pri kojem nastaje pravi keramički materijal. Uz oblikovanje i prah, ovaj postupak ima treći glavni utjecaj na svojstva, odnosno, na mikrostrukturu keramike, kako je prikazano na slici 6.

Polazna struktura kod sinteriranja je vrlo porozna. Slika 8 prikazuje proces srašćivanja zrna prilikom njihova rasta pod utjecajem visokih temperatura.



Slika 8. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [1]

Tokom tog spajanja čestica pri visokoj temperaturi (slika 8) smanjuje se poroznost i volumen keramičkih materijala, što se naziva skupljanje zbog pečenja. Skupljanje je vrlo različito za pojedine keramičke materijale. Tablica 5 prikazuje literaturne podatke o skupljanju zbog pečenja za različite vrste keramičkih materijala. Procesom sinteriranja povećava se gustoća, čvrstoća i tvrdoća keramičkih materijala, a smanjuje volumen.

Tablica 5. Skupljanje nekih keramičkih materijala [1]

Keramički materijal	Skupljanje, S
SiSiC*	~ 0%
Porozni kordijerit	~ 3%
Porculan od glinice	~ 13 – 16%
Al ₂ O ₃	~18%
ZrO ₂	~ 25%

* SiSiC – reakcijski povezan silicijev karbid s infiltriranim silicijem

Sinteriranje se definira kao proces spontanog zgušnjavanja poroznog tijela pri visokim temperaturama pri kojima se smanjuje poroznost isprešanog praha uz istovremeno skupljanje otpreska i povećanje njegove mehaničke čvrstoće tijekom zagrijavanja. Osnovna pokretačka sila, koja djeluje pri skupljanju, je razlika u kemijskom potencijalu između atoma, koja može biti potaknuta temperaturom, tlakom ili temperaturom i tlakom (npr. pri vrućem prešanju).

Sinteriranje se provodi u visokotemperaturnim pećima s kontrolom temperature u odgovarajućoj atmosferi. Takve peći mogu biti električne ili plinske te mogu postepeno grijati ili hladiti što je kod sinteriranja vrlo važno da ne bi došlo do deformacija ili zaostalih naprezanja.

Tablica 6 prikazuje vrijednosti temperatura sinteriranja za različite keramičke materijale.

Temperature sinteriranja su ispod temperatura tališta (cca. $2/3 T_t$), tako da je izradak još u krutom stanju, ali je olakšana difuzija atoma. Veza među česticama ostvaruje se stvaranjem „vrata“ na mjestu kontakta (slika 8).

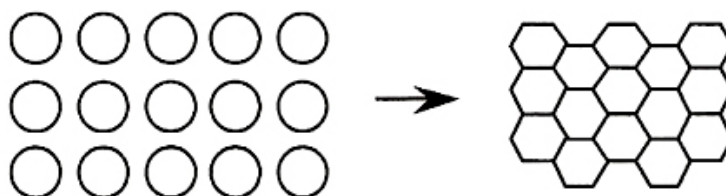
Tablica 6. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [1]

Keramički materijal	Temperatura sinteriranja, °C
Kvarcni porculan	oko 1300
Steatit	oko 1350
Kordijerit	1350 – 1400
Al_2O_3	1600 – 1800
RSIC	2300 – 2500
Si_3N_4	oko 1700

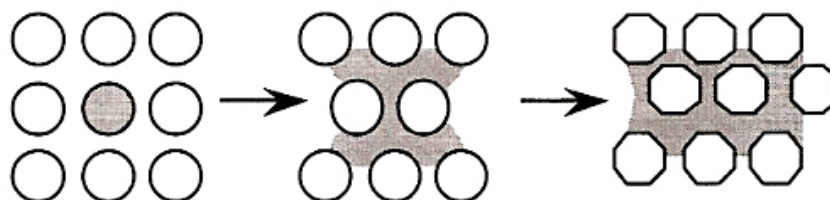
Općenito, procesi pri sinteriranju keramičkih izradaka su vrlo kompleksni i odvijaju se različito brzo, ovisno o čistoći sirovina, veličini zrna, gustoći i atmosferi.

Komponente od oksidne keramike s visokim stupnjem čistoće (poput aluminijske oksidne keramike) sinteriraju se u čvrstoj fazi (suho sinteriranje) te su zato temperature sinteriranja vrlo visoke (oko 1600°C) u odnosu na keramike, koje se sinteriraju u prisustvu tekuće faze.

Prema broju komponenata i prisutnih faza sinteriranje može biti sinteriranje jednokomponentnih ili višekomponentnih sustava, suho sinteriranje (slika 9) ili mokro sinteriranje (slika 10).



Slika 9. Suho sinteriranje [5]

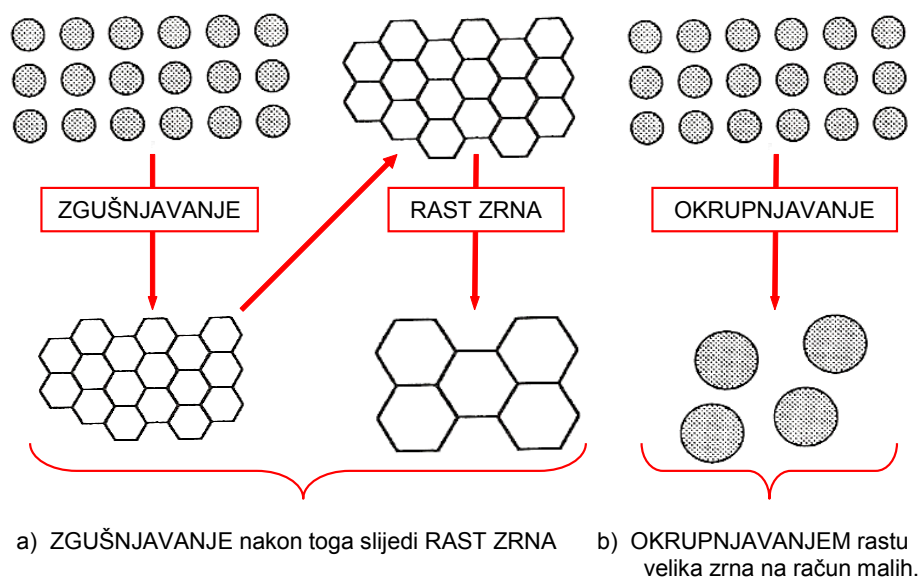


Slika 10. Mokro sinteriranje [5]

Suho sinteriranje je postupak sinteriranja, odnosno, pečenja sirovca, kod kojeg se reakcija odvija u čvrstoj fazi. Pokretačka sila tijekom suhog sinteriranja je redukcija površinske energije.

Smanjenje površinske energije može se postići na dva načina [5], a to su redukcija na ukupnoj površini porastom prosječne veličine zrna, što vodi procesu **okrupnjavanja** i/ili uklanjanjem sučelja kruto/plinovito i stvaranjem granica zrna iza čega slijedi rast zrna što vodi procesu **zgušnjavanja**. (Slika 11)

Obično su oba mehanizma u kompeticiji. Ako je proces zgušnjavanja dominantniji, pore će postajati manje i s vremenom će nestati i rezultat će kompaktnim skupljanjem. Ako je proces okrupnjavanja brži, s vremenom će i pore i zrna postati veće.



Slika 11. Shematski prikaz dva moguća načina kojima čestice uslijed sinteriranja mogu sniziti svoju energiju: a) zgušnjavanje, b) okrupnjavanje[5]

2.5 KOROZIJA

Kemijska postojanost ili korozijska otpornost definira se kao sposobnost materijala da se suprotstavi razaranju uslijed fizikalnih ili kemijskih promjena izazvanih djelovanjem okolnog medija (plina, kapljevina ili krutih agresivnih čestica).

Pod pojmom korozije (lat. *corrodere* znači oglodati ili nagristi) se podrazumijeva reakcija materijala sa njegovom okolinom, koja uzrokuje mjerljive ili vidljive promjene materijala i može dovesti do korozijskog oštećenja (DIN 50 900). Pojam korozije se primarno odnosi samo na metale i legure, ali pored metala, korozivnom razaranju podliježu i nemetali (staklo, keramika, beton i druge vrste građevinskog materijala) i tvari organskog podrijetla (drvo, plastične mase, premazi, tekstil i drugi materijali).

Četiri grupe tehničkih materijala su metali i legure (kovine i slitine), polimeri, keramika i kompoziti. Materijali iz grupa tehničkih materijala imaju različitu strukturu i svojstva. Korozija opisuje kemijski utjecaj nekog medija na materijal.

Za razliku od metala, keramički materijali se smatraju korozijski postojanim, zato što je brzina korozije znatno niža nego kod metala.

Korozija kod metala i legura je elektrokemijski proces. Budući da keramika nije vodljivi materijal, korozija kod keramike najčešće je posljedica topljivosti u različitim agresivnim medijima. To znači da dolazi do izmjene iona ili atoma između keramičkog materijala i agresivnog medija. [3]

Za karakterizaciju korozijskih procesa kod anorganskih materijala treba uzeti u obzir sljedeće pojavne oblike korozije:

Površinska korozija (odvija se ravnomjerno po površini uzorka), selektivna korozija (iz materijala se izlučuju lakše topljivi sastojci), točkasta korozija (mjesto napada su nesavršenosti na površini, poput nečistoća, napuklina, pora) i interkristalna korozija (korozija napreduje duž granica zrna).

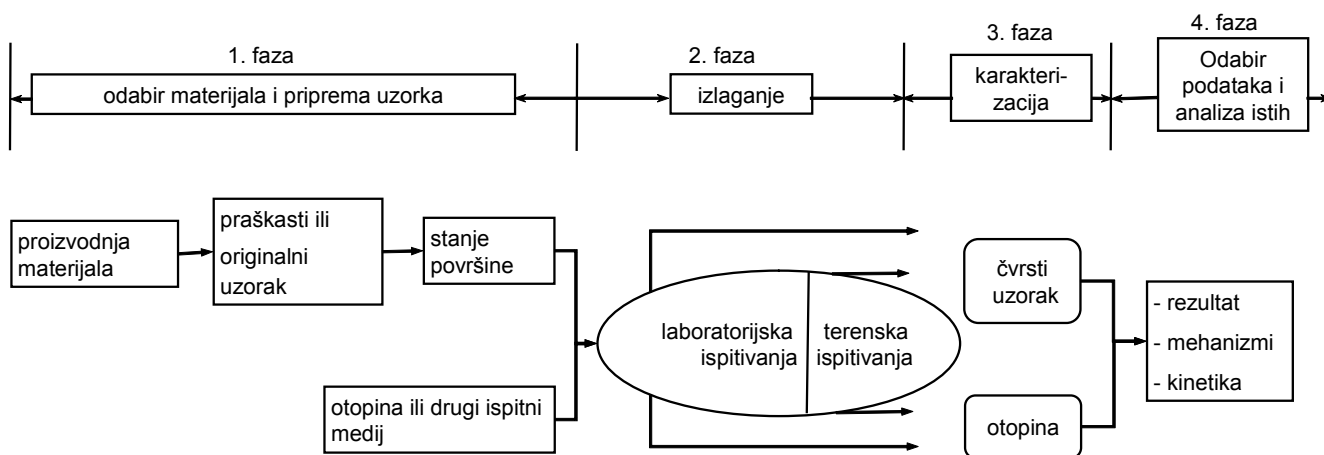
Kemijska postojanost materijala anorganskog podrijetla ovisi o:

- njihovom kemijskom i mineraloškom sastavu,
- poroznosti,
- strukturi,
- svojstvima i sastavu agresivnog medija,
- temperaturi,
- tlaku,
- brzini kretanja agresivnog medija.

Između grupa keramičkih materijala (silikatna, oksidna i neoksidna keramika), kao i između pojedinih materijala, postoje značajne razlike u ponašanju u uvjetima korozije, kao i u korozijskoj postojanosti.

2.5.1. Metodologija ispitivanja kemijske postojanosti

Dvije glavne komponente u svim korozijskim ispitivanjima su ispitni uzorak i ispitna okolina, odnosno, medij. [7] Na slici 12 prikazane su četiri faze procjene kemijske postojanosti, a to su odabir materijala i priprema uzorka, izlaganje agresivnom mediju, karakterizacija te odabir podataka i analiza istih. [7]



Slika 12. Faze, koje su uključene u procjenu kemijske postojanosti [7]

2.5.2 Kemijski mehanizmi korozije keramike

Postoji pet glavnih kemijskih mehanizama korozije kristalnih materijala: [7]

- kongruentno otapanje uz jednostavnu disocijaciju,
- kongruentno otapanje uz kemijsku reakciju sa otapalom,
- inkongruentno otapanje uz nastajanje kristalne faze kao produkta reakcije,
- inkongruentno otapanje uz nastajanje amornih slojeva,
- ionska izmjena.

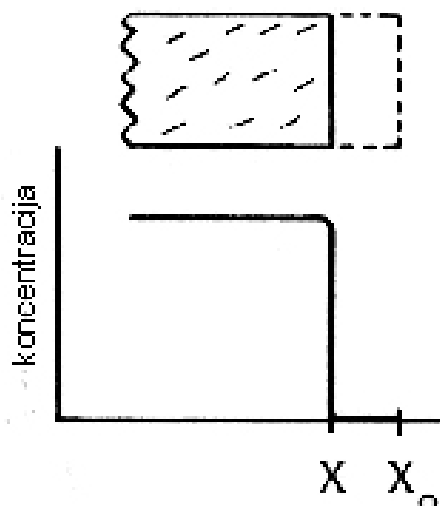
2.5.2.1 Kongruentno otapanje uz jednostavnu disocijaciju

„Kongruentno“ znači da je odnos kemijskih elemenata konstituenata u otopini isti kao u čvrstoj tvari, koja se otapa.

Primjer je vruće prešana monofazna keramika MgF_2 , koja se koristi kao optički materijal u vidljivom i bližem infracrvenom području. MgF_2 otapa se u vodi uz jednostavnu reakciju disocijacije:



Reakcija ne ovisi o pH vrijednosti. Kako se kristal otapa, površina kristalnih zrna se povlači (otapanje ne mora biti ravnomjerno), a na površini ne dolazi do formiranja zaštitnog sloja (slika 13).

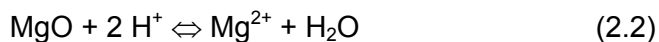


Slika 13. Kongruentno otapanje uz ravnomjerno povlačenje površine, koja se otapa [7]

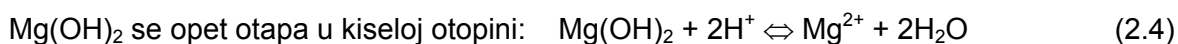
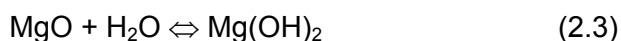
2.5.2.2 Kongruentno otapanje uz kemijsku reakciju sa otapalom

Otapanje je kiselo-bazna reakcija ili reakcija hidrolize. Produkti kemijske reakcije nisu čvrste tvari i povlačenje površine je bez formiranja površinskih slojeva (slika 14).

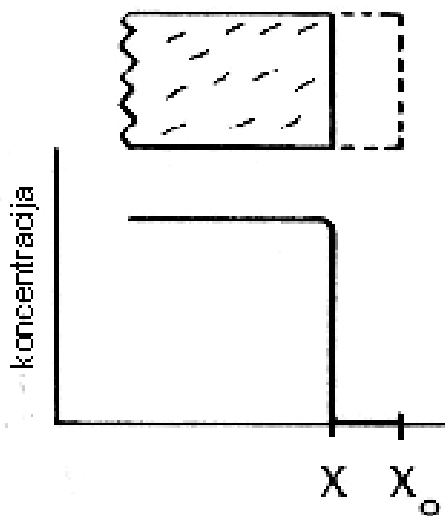
Kao primjer može poslužiti otapanje vatrostalnog materijala MgO u kiseljoj otopini, koji je otporan na visoke temperature:



MgO je nestabilan u prisutnosti vode, zbog toga dolazi i do kongruentne reakcije:



Kod niskih pH vrijednosti odvija se reakcija po jednadžbi 2.2, a u neutralnom području reakcija hidrolize po jednadžbi 2.3. Brzina i mehanizam kemijske reakcije ovisi o pH vrijednosti. Površina koja se otapa povlači se ravnomjerno (kao i za kongruentno otapanje uz jednostavnu disocijaciju) (slika 14).



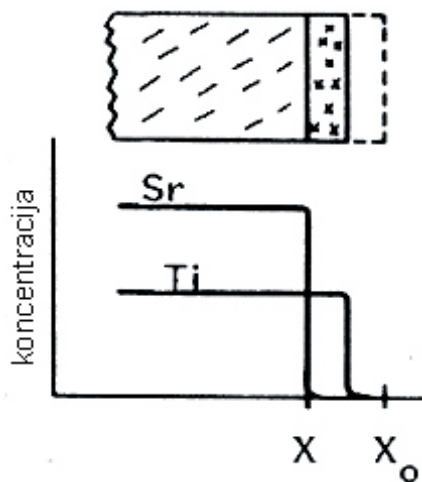
Slika 14. Kongruentno otapanje uz kemijsku reakciju sa otapalom
– ravnomjerno povlačenje površine, koja se otapa [7]

2.5.2.3 Inkongruentno otapanje uz nastajanje kristalne faze kao produkta reakcije

Tijekom inkongruentnog otapanja dolazi do reakcije keramičkog materijala sa otopinom uz formiranje nove čvrste faze različitog sastava. Koncentracija otopljene tvari ne javlja se u istoj količini kao u izvornoj čvrstoj tvari, a nastaje manje topljiv produkt reakcije, koji se može i ne mora akumulirati na otopljenoj površini formirajući sloj kao zaštitnu barijeru.

Primjer inkongruentnog otapanja: $\text{SrTiO}_3 + 2 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (2.5)

Dobro kristalizirani stroncijev titanat reagira sa vodenom otopinom uz otpuštanje iona stroncija u otopinu, a preostali titan pretvara se u teško topljivi TiO_2 (slika 15). Ako na površini nastaje produkt reakcije, koncentracija stroncija naglo pada na nulu na reakcijskoj površini, a koncentracija titana postaje veća u odnosu na originalnu površinu.



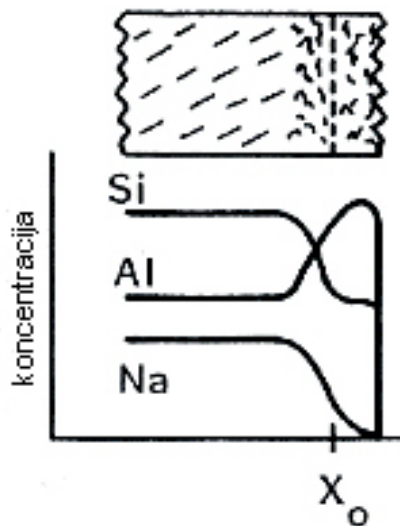
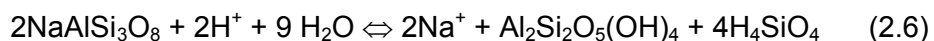
Slika 15. Inkongruentno otapanje uz pojavu produkata kemijske reakcije na površini [7]

2.5.2.4 Inkongruentno otapanje uz nastajanje amorfnih slojeva

Produkt reakcije razlikuje se po kemijskom sastavu od polaznog keramičkog materijala (slika 16).

Na površini aluminosilikatnog materijala nastaju parcijalno hidrolizirani i polimerizirani spojevi silicija i aluminijske. Produkt kemijske reakcije je često amorfne strukture i naziva se „gel sloj“. Kemijski modificirana površina može ostati netaknuta. Naglašena je promjena u kemijskom sastavu kroz sloj „gela“ uz dodatne promjene u gustoći i teksturi.

Natrij aluminosilikat je tipičan primjer:

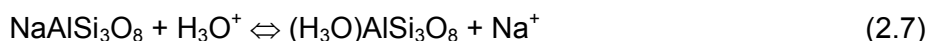


Slika 16. Korozija površine uz kemijsku reakciju između otapala i površine materijala [7]

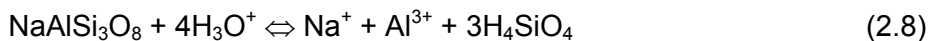
2.5.2.5 Ionska izmjena

Reakcije ionske izmjene su one u kojima se pokretni ioni izlučuju iz jako otpornog keramičkog materijala ostavljajući osnovni materijal više manje netaknut (slika 19).

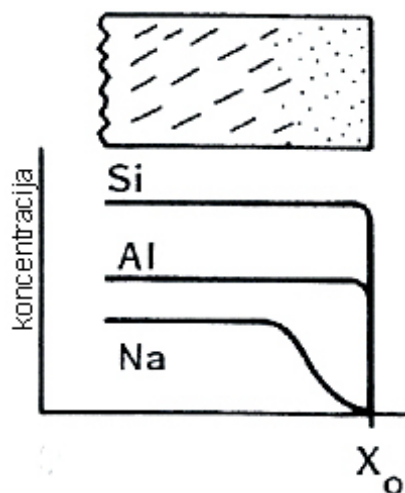
Ponovno kao primjer može poslužiti natrij aluminosilikat.



Nema oštre granice između otapanja površine uz kontinuirano formiranje gel sloja i reakcija ionske izmjene. Kao popratna reakcija prisutno je i neznatno kongruentno otapanje. Za albit to može biti sljedeća reakcija:



Ukupna brzina korozije je zbroj brzina svih kemijskih reakcija. Važno je da li je ili nije čvrsta faza u ravnoteži sa otopinom.



Slika 17. Izlučivanje natrija iz aluminosilikatnog stakla [7]

Originalna površina je sačuvana (više ili manje) sa istim omjerom Si/Al. Prisutan je kontinuirani gubitak natrija, koji se izlučuje kroz površinski sloj.

2.5.3 Brzina korozijske reakcije keramike sa kristalnom strukturom

Modeli otapanja keramike i kristala temelje se na tradicionalnoj teoriji kinetike kemijske reakcije.

Na površini između otopljenih kristala i vodene otopine dolazi do heterogenih reakcija.

Reakcije se sastoje od sljedećih koraka:

- a) prijenos reaktanata na površinu materijala,
- b) adsorpcija reaktanata,
- c) kemijska reakcija između agresivnih adsorbiranih vrsta i nekih dijelova površine kristalne strukture,
- d) desorpcija produkata reakcije i
- e) prijenos produkata reakcije u otopinu.

Najsporiji korak određuje ukupnu brzinu kemijske reakcije. Brzina reakcije je kontrolirana ili prijenosnim mehanizmom (koraci pod a i e) ili brzinom reakcije na površini (korak pod c).

2.5.4 VRSTE KOROZIJE

Kod keramike se pojavljuju tri vrste korozije ovisno o agregatnom stanju medija kojem je izložen keramički dio. Ovisno o vrsti korozijskog medija u praksi se razlikuju tri tipa korozije keramike [2]:

- korozija u kapljevitoj fazi,
- korozija u talinama,
- korozija uzrokovana vrućim plinovima.

2.5.4.1 Ispitivanje otpornosti na koroziju u kapljevitoj fazi

Korozija u kapljevitoj fazi najčešće se pojavljuje kod keramičkih materijala, koji imaju primjenu u strojogradnji ili gradnji postrojenja. Pod kapljevitom fazom podrazumijeva se medij u tekućem agregatnom stanju, koji djeluje na keramiku. Takav medij može biti otopina kiselina, lužina ili soli, ali i morska, slatka ili destilirana voda.

Poseban je slučaj hidrotermalna korozija, što znači, korozija u vodi ili vodenoj pari pri temperaturama višim od 100 °C i povišenom tlaku.

Za ispitivanje kemijske postojanosti (otpornosti na koroziju) keramičkih materijala nema propisanih normi.

Prema literaturnim podacima ispitivanja otpornosti na koroziju u kapljevitoj fazi se najčešće provode u sljedećim uvjetima:

- izlaganjem ispitnih uzoraka korozivnom mediju pri sobnoj temperaturi (vrijeme ispitivanja 10 do 100 dana),
- izlaganjem ispitnih uzoraka korozivnom mediju pri povišenim temperaturama (vrijeme ispitivanja 5 do 50 dana),
- izlaganjem ispitnih uzoraka korozivnom mediju u autoklavima pri povišenoj temperaturi i tlaku (vrijeme ispitivanja 1 do 5 dana).

Za određivanje intenziteta korozije u kapljevitoj fazi primjenjuju se sljedeći postupci [2]:

a) Ispitivanje penetrantima

Nakon izlaganja uzorak se pere i suši te uranja u obojenu otopinu. Veličina obojenja je mjera za veličinu korozije. Na uzorcima, koji su odrezani okomito na površinu, može se odrediti dubina prodiranja otopine. Metoda ispitivanja penetrantima nije potpuno pouzdana stoga ju je potrebno kombinirati s drugim metodama ispitivanja.

b) Promjene dimenzija

Određivanje promjena dimenzija npr. debljina stijenki, primjenjuje se u slučaju površinske korozije, ali se ne može primijeniti u slučaju interkristalne korozije.

c) Gubitak mase Δm

Jedna od metoda ispitivanja intenziteta korozije je određivanje gubitka mase (Δm) iskazane u gramima po cm^2 ispitnog uzorka.

U tablici 7 prikazani su gubitci zbog korozije nekih vrsta keramike u različitim medijima. Na temelju navedenih vrijednosti gubitka mase moguće je odrediti primjenjivost pojedinih vrsta keramike za određenu tehničku namjenu.

Tablica 7. Gubitci zbog korozije pojedinih vrsta keramike u različitim medijima [8]

Medij ⁽¹⁾ , masena koncentracija, %	T, °C	Gubitak mase, mg/cm^2 god			
		Si/SiC kompoziti (12 % Si)	Volfram karbid (WC) (6 % Co)	Aluminijev oksid ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$)	Silicij karbid (SiC)
98 % H_2SO_4	100	55,2 ⁽²⁾	> 1000	65	1,8
50 % NaOH	100	> 1000	5,0	75,0	2,5
53 % HF	25	7,9	8,0	20,0	< 0,2
85 % H_3PO_4	100	8,8	55,0	> 1000	< 0,2
70 % HNO_3	100	0,5	> 1000	7,0	< 0,2
45 % KOH	100	> 1000	3,0	60,0	< 0,2
25 % HCl	70	0,9	85,0	72,0	< 0,2

(1) Vrijeme ispitivanja: 125 do 300 h uz neprekidno miješanje medija

Ako je gubitak mase zbog korozije:

>1000 mg/cm^2 god – potpuno uništenje unutar jednog dana

100 - 999 mg/cm^2 god – ne preporučuje se za uporabu dulje od jednog mjeseca

50 – 100 mg/cm^2 god – ne preporučuje se za uporabu dulje od godine dana

10 – 49 mg/cm^2 god – nužan oprez, ovisno o specifičnoj primjeni

0,3 – 9,9 mg/cm^2 god – preporučuje se za dulju uporabu

< 0,2 mg/cm^2 god – preporučuje se za dulju uporabu, bez korozije.

d) Smanjenje savojne čvrstoće ΔR_s

Smanjenje savojne čvrstoće ukazuje na utjecaj procesa korozije na mehaničku otpornost, a time i na vijek trajanja keramičkih dijelova.

e) Smanjenje tvrdoće ΔHV

Posljedica korozije ispitnih uzoraka je primjetno smanjenje tvrdoće. No izmjerene vrijednosti tvrdoće jako osciliraju, te se iz njih ne mogu izvući pouzdani zaključci.

f) Otpornost na trošenje

Tribološka ispitivanja na korodiranim uzorcima omogućuju procjenjivanje trajnosti dijelova u korozijskim medijima.

g) Ispitivanje optičkim mikroskopom i pretražnim elektronskim mikroskopom

Ispitivanjem korodiranih uzoraka optičkim mikroskopom i pretražnim elektronskim mikroskopom može se pratiti proces i mehanizam korozije tijekom vremena.

2.5.5 KOROZIJA ALUMINIJEVE OKSIDNE KERAMIKE

Korozija kod tehničke keramike razlikuje se od korozije metala u samom mehanizmu gubitka materijala zato što se radi o topljivosti materijala u agresivnoj sredini te dolazi do izmjene iona ili atoma između keramičkog materijala i agresivnog medija.[9]

Tehnička keramika je kemijski postojanija zato što je proces korozije puno sporiji nego kod metala ili čak i polimera. Tajna njezine postojanosti je u njenoj mikrostrukturi i kemijskom sastavu.[2]

Kod aluminijeve oksidne keramike dolazi najčešće do pojave točkaste i interkristalne korozije. Do točkaste dolazi zbog aditiva, koji se dodaju u suspenziju prilikom proizvodnje keramike. Točkasta korozija nije kritična kod ove vrste keramike zato što do reakcija dolazi na površini pa su veća oštećenja prisutna samo u površinskom dijelu. No kritično za keramički dio može biti posljednji stadij koji dovodi do loma ako se iz točkaste korozije razvije kroz mikrostrukturu interkristalna korozija.

Kod aluminijeve oksidne keramike obično se dodaju mali udjeli Na_2O , CaO , Fe_2O_3 i MgO . Aditivi Na_2O i MgO stvaraju pojedinačne kristale u strukturi sastava $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (spinel) ili $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, koji se još označava kao $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Interkristalna korozija kod keramike javlja se najčešće na granicama zrna i/ili na staklenoj/kristalnoj fazi koja se izlučuje na granicama zrna. Karakteristična je za keramike,

koje se sinteriraju u prisustvu tekuće faze, poput aluminijske oksidne keramike s udjelom aluminijske oksida Al_2O_3 manjim od 99,5%.

Kemijska postojanost keramike odnosi se na cjelokupnu mogućnost keramike da izdrži destruktivno djelovanje agresivnog medija. Ona ovisi o svojstvima takvog medija, kemijskom sastavu i mikrostrukturi keramike te o uvjetima procesa korozije, posebno o kontaktu same keramike i medija.

Faktori, koji utječu na kemijsku postojanost, dijele se na unutarnje i vanjske. Unutarnji faktori obuhvaćaju stanje površine, sastav i mikrostrukturu keramike, dok se vanjskim faktorima smatra sastav, temperatura i brzina toka agresivnog medija te odnos između količine medija i keramičke površine.[6]

Kod keramičkih materijala ističu se dva tipa kemijske postojanosti, a to su otpornost na koroziju u kiselinama i u lužinama.

Aluminijska oksidna keramika s udjelom aluminijske oksida Al_2O_3 većim od 99,5% ima najmanju brzinu korozije u kiselinama i lužinama. Pri normalnim temperaturama ova vrsta keramike obično je odlično otporna na koroziju. Povišenjem temperature smanjuje se kemijska postojanost.

Sljedeća tablica 8 prikazuje neke podatke o otpornosti na koroziju aluminijske oksidne keramike s udjelom Al_2O_3 većim od 99,7% u kiselom ili lužnatom mediju.

Tablica 8. Kemijska postojanost aluminijske oksidne keramike [2]

Materijal			Al_2O_3 (>99,7 %)	
Medij	Formula	Koncentracija	NT	50 °C
Aluminijski klorid	AlCl_3	10 %	++	++
Amonijak	NH_4OH	koncentrirano, 25 %	++	++
Amonijev nitrat	NH_4NO_3	50 %	++	++
Borna kiselina	H_3BO_3	hl. zasić. otop.	++	++
Željezo-III-klorid	FeCl_3	45 %	++	++
Fluoridna kiselina	HF	koncentrirano, 40 %	++	-
Kalijev nitrat	KNO_3	20 %	++	++
Kalijev permanganat	KMnO_4	5 %	++	++
Kloridna-nitratna kiselina	HCl-HNO_3	koncentrirano	++	-
Bakar-II-sulfat	CuSO_4	25 %	++	++
Magnezijev sulfat	MgSO_4	4 %	++	++
Natrijev klorid	NaCl	hl. zasić. otop.	++	++

Materijal			Al ₂ O ₃ (>99,7 %)	
Medij	Formula	Koncentracija	NT	50 °C
Natrijev peroksid	Na ₂ O ₂	10 %	++	++
Natrijeva lužina	NaOH	10 %	++	+
Fosfatna kiselina	H ₃ PO ₄	koncentrirano, 85 %	++	-
Nitratna kiselina	HNO ₃	koncentrirano, 65 %	++	+
Kloridna kiselina	HCl	koncentrirano, 36 %	++	++
Sulfatna kiselina	H ₂ SO ₄	50 %	++	+

NT – normalna temperatura

++ – otporno

+ – djelomično otporno

- – neotporno

Otpornost na koroziju u kiselinama i lužinama može se mjeriti pomoću gubitka mase (mg/cm² god.).

Tablica 9, koja slijedi, daje konkretne literaturne podatke kemijske postojanosti aluminijske oksidne keramike i silicijskog karbida u sulfatnoj, fosfatnoj, kloridnoj i fluoridnoj kiselini, a rezultati su iskazani kao gubitak mase u mg/cm² u jednoj godini.

Tablica 9. Kemijska postojanost Al₂O₃ i SiC u otopinama kiselina [9]

Medij	Maseni udio, %	Temperatura, °C	Gubitak mase, (mg / cm ² god.)	
			Rekristalizirani silicijski karbid	Gusto sinteriran aluminijski oksid (>99 % Al ₂ O ₃)
H ₂ SO ₄	98	100	1,8	65,0
H ₃ PO ₄	85	100	< 0,2	< 1000
HCl	25	70	< 0,2	72,0
HF	53	25	< 0,2	20,0

Aluminijska oksidna keramika s udjelom Al₂O₃ većim od 99,9% podložna je koroziji na temperaturama većim od 100 °C. A vrijednosti u tablici 5 pokazuju je da je u usporedbi kloridne, sulfatne i fosfatne kiseline najagresivniji medij fosfatna kiselina.

Ako se pogledaju vrijednosti u tablici 5 i usporede s oznakama kemijske postojanosti iz prethodne tablice 4, uočava se neusporedivost podataka o kemijskoj postojanosti keramike, koji su prikupljeni od različitih ispitivača. Ta nemogućnost usporedbe rezultata prisutna je zbog primjene različitih metoda ispitivanja. Pa se navedeni podaci iz literature

u ovom radu smatraju samo smjernicama i okvirnim pokazateljima ponašanja aluminijske oksidne keramike u kiselom mediju.

Aluminijska oksidna keramika poznata je po svojoj kemijskoj postojanosti u korozivnim vodenim otopinama pri sobnoj temperaturi. No kemijska postojanost takve keramike opada s povišenjem temperature. Podaci, dani u sljedećoj tablici 10, dobiveni su nakon 110 dana izlaganja gusto sinteriranog aluminijske oksida kloridnoj kiselini. Prema dobivenim rezultatima vidi se porast eluiranih elemenata iz sastava keramike u mediju porastom temperature. Uočava se i da se količina eluiranih iona smanjuje s povećanjem koncentracije kloridne kiseline. Dakle, temperatura i koncentracija otopina najviše utječu na topljivost aluminijske oksidne keramike.

Tablica 10. Količina eluiranih iona aluminijske oksidne keramike nakon 110 dana u HCl [7]

Temp., °C	Koncentracija otopine HCl, %	Količina otopljenih iona iz gusto sinteriranog aluminijske oksida; w, %						
		Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Ti
50	20	0,006	0,003	NP	0,0001	--	0,0011	--
70	20	0,410	0,206	0,00139	0,0072	0,0060	0,0429	0,0086
90	20	0,693	0,327	0,00383	0,0123	0,0245	0,0672	0,00121
70	30	0,295	0,159	0,00112	0,0053	0,0050	0,0313	0,00067

Iako različiti znanstvenici donose različite rezultate, svi se slažu da na kemijsku postojanost aluminijske oksidne keramike najviše utječe čistoća materijala te segregacija nečistoća na granicama zrna tijekom sinteriranja. Kod aluminijske oksidne keramike dolazi do stvaranja staklene faze bogate silikatima na granicama zrna zbog prisutnosti SiO_2 u sastavu. Staklena faza podložnija je utjecaju kiselina. Nadalje, poroznost i mikrostruktura keramičkih materijala važni su faktori kemijske postojanosti.

Aluminijska oksidna keramika sa zatvorenim porama i većim zrnima mnogo je postojanija u kiselom korozivnom mediju. Prema tome, korozija aluminijske oksidne keramike u vodenim otopinama kiselina određena je topljivošću aluminijske oksida kao i topljivošću faza na granicama zrna. [10]

Korozija aluminijske oksidne keramike u vodenim otopinama određena je topljivošću Al_2O_3 i topljivih faza na granicama zrna. Kemijski sastav granice zrna važan je za procjenu utjecaja granice zrna na korozivnu otpornost keramičkih materijala.

Raspodjela nečistoća određena je topljivošću kationa u kristalnoj rešetci aluminija (stvaranje čvrste otopine). Ove topljivosti su male zbog razlika u naboju i ionskom radijusu

Mg²⁺ (72 pm), Ca²⁺ (100 pm), Si⁴⁺ (42 pm), Fe³⁺ (64 pm) i Na⁺ (98 pm) u odnosu na naboj i ionijski radijus Al³⁺ (53,5 pm) [11]. Ako je prekoračena granica topljivosti kationa u Al₂O₃, oni se izdvajaju (segregiraju) na granici zrna keramičkih materijala. Literaturni podaci pokazuju u svojim istraživanjima da ako je u strukturi uz Ca²⁺ prisutan Mg²⁺ tada je gomilanje Ca²⁺ manje i njegova raspodjela je jednolična [12, 13].

Pokazano je i da prisutnost Mg²⁺ u polikristalnoj Al₂O₃ keramici sprečava koncentriranje Si⁴⁺ na granici zrna porastom topljivosti u rešetki aluminija. Ako je prekoračena granica topljivosti Si⁴⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ i Na⁺, oni se koncentriraju na granici zrna kao amorfna, staklena sekundarna faza. Za granice zrna istraživanih keramika može se zaključiti da se u aluminijevoj oksidnoj keramici, zbog malog sadržaja nečistoća, odvija segregacija Si, Na, Ca, Fe i Mg na granici zrna, ali koncentracija nije dovoljna da se formira faza na granici zrna. Budući da Fe³⁺ nosi isti naboj kao i Al³⁺ i nije značajno veći (ionijski radijus Fe³⁺ je 64 pm, Al³⁺ je 53,5 pm), očekuje se vrlo slaba prisutnost Fe na granici zrna.

Obogaćivanjem granice zrna kationima, čiji su naboji i radijusi različiti od aluminija, kao što su Si⁴⁺, Na⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺, uzrokuje napetost rešetke aluminij oksida. S porastom sadržaja nečistoća smanjuje se energije vezivanja. To olakšava napad korozivnog medija na tim mjestima. Dominantni korozijski mehanizmi su interkristalni napad i otapanje Al₂O₃. [10-13]

Xue-Mei Yue [14] i suradnici proučavali su korozijsko ponašanje monokristalne aluminijeve oksidne keramike u argonu, zraku i atmosferi vodene pare kod 1700–2000 °C u razdoblju od 10 sati. Nakon izlaganja korozivnoj atmosferi masa i volumen su ostali nepromijenjeni, a pojavile su se bijele točke. Početna temperatura na kojoj su se pojavile bijele točke za argon i zrak bila je 1800 °C, za argon i vodenu paru 1900 °C a za zrak i vodenu paru 2000 °C. Veličina ovih točaka je različita kada je materijal izložen različitim korozijskim uvjetima. Ispitivanjem bijelih točaka uočeno je da osim Al i O koji su jedini elementi detektirani na cijeloj površini, na bijelim su točkama također detektirani Ca, Na, Mg i Si koji pripadaju nečistoćama u kristalnom materijalu. Jedino nije detektirana prisutnost Fe.

Nečistoće uključene u monokristale difundiraju van, reagiraju sa površinom Al₂O₃ keramike i srastaju na površini materijala pri visokim temperaturama. Odsutnost Fe u bijelim točkama možda je posljedica neizlaska Fe iz kristalne rešetke Al₂O₃ keramike i slabije pokretljivosti. Nečistoće u bijelim točkama su u amorfnom (staklenom) stanju. Korozijska oštećenja unutar materijala nisu primijećena.

Vidljivo je da na početku korozijskog procesa nečistoće imaju važan utjecaj na korozijsko ponašanje monokristalne aluminijske oksidne keramike formiranjem bijelih točaka na površini materijala. Međutim, daljnjim izlaganjem korozivnoj sredini, bijele mrlje otparavaju i materijal pokazuje dobru korozijsku otpornost i zato nisu vidljiva korozijska oštećenja u unutrašnjosti materijala nakon korozije od 10 sati kao i nakon 30 sati. Rezultat je potpuno različit od onog za polikristalnu aluminijsku oksidnu keramiku, u kojoj nečistoće skupljene na granici zrna imaju važnu ulogu u korozijskom ponašanju tako što povećavaju dubinu korozije u keramičkom materijalu. Korozijska oštećenja u polikristalnoj aluminijskoj oksidnoj keramici postaju mnogo ozbiljnija s povećanjem vremena ekspozicije.

Svojna čvrstoća (otpornost na savijanje) monokristalne aluminijske oksidne keramike nakon korozijskog ispitivanja vidljivo je povećana i ne može se dovesti u vezu sa korozijskim uvjetima. Čvrstoća se neznatno mijenja do 1400 °C. Daljnjim povećanjem temperature čvrstoća se povećava. Porast čvrstoće toplinskom obradom može se pripisati zatvaranju pukotina koje su nastale strojnom obradom uzoraka.

2.6 PRIMJENA

Aluminijska oksidna keramika odlikuje se najširokom primjenom od svih oksidnih keramika zbog svojih svojstava opisanih u prethodnim poglavljima. Primjeri proizvoda od aluminijske oksidne keramike prikazani su na slici 18.



Slika 18. Primjeri proizvoda od aluminijske oksidne keramike

Najznačajnija svojstva gusto sinteriranog aluminijskoga oksida su velika čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, velika otpornost na trošenje i kemijska postojanost pri povišenim temperaturama.[2]

Zahvaljujući takvim prednostima, aluminijska oksidna keramika primjenjuje se:

- **U kemijskoj industriji** se koristi za nosače katalizatora, filtere i za dijelove pumpi za agresivne medije.
- **U strojogradnji i postrojenjima** aluminijska oksidna keramika se koristi za dijelove reznih alata (pločice), kotačiće za vučenje i vođenje žice, trnove za proširivanje kod prerade metala, za prsten za izvlačenje kod prerade metala, prevlake kod opreme za usitnjavanje i za posude betonskih miješalica (slika 19).



Slika 19. Primjena u strojogradnji

- **U tekstilnoj industriji** ova vrsta keramike pogodna je za vodilice i kotačiće, za tarne pločice i za sapnice za otplinjavanje. Slika 20 prikazuje navedenu primjenu aluminijske oksidne keramike u tekstilnoj industriji.



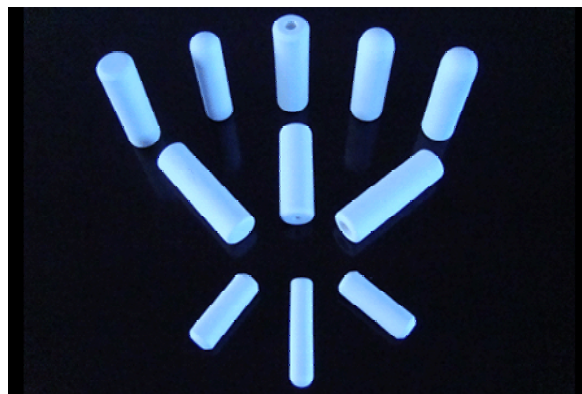
Slika 20. Mlaznice, brtvene pločice, vodilice konca [3]

- u **industriji sanitarija** aluminijeva oksidna keramika se primjenjuje za ležišta i brtve ventila za vodu (slika 21).



Slika 21. Visokotlačne brtve

- u **biomehanici**, zahvaljujući svojoj dobroj kemijskoj postojanosti, koristi se za implantate u ljudskom organizmu (na primjer, umjetni kuk) ili kao spremnici za čipove za praćenje životinja, koji se stavljaju životinjama pod kožu. Takve cjevčice prikazane su na sljedećoj slici 22.

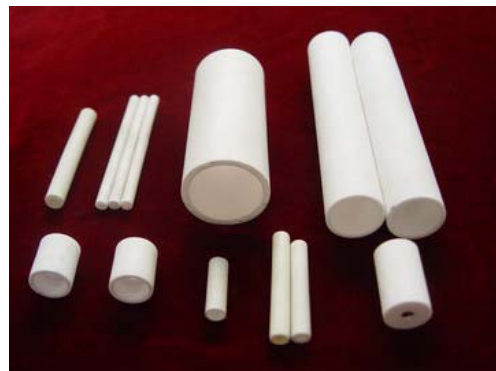


Slika 22. Primjena u biomehanici

- u **elektrotehnici** se primjenjuje za izolacijske dijelove (slika 23 i 24).

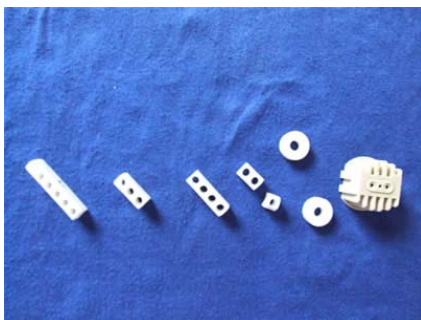


Slika 23. Izolacijske perforirane cijevi[2]

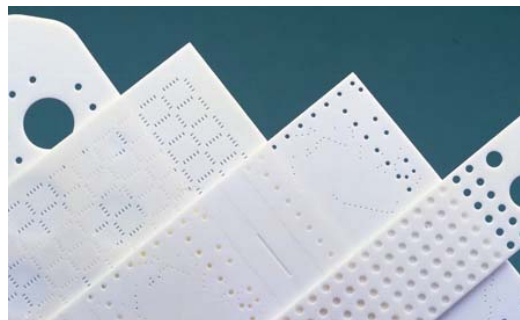


Slika 24. Izolacijski dijelovi [2]

- **pri visokim temperaturama** koristi se za sapnice plamenika i nosivih cijevi grijača
- **u mjernoj tehnici** se primjenjuje za zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama
- **u elektronici** se od aluminijske oksidne keramike proizvode supstrati, kućišta i izolacijska tijela (slika 25 i 26).



Slika 25. Primjena u elektronici



Slika 26. Supstrati [2]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 ODREĐIVANJE KEMIJSKOG SASTAVA SIROVINE I PRAHA ALUMINIJEVA OKSIDA

Priprema praha (granulata) aluminijevog oksida (Al_2O_3), oblikovanje uzoraka i sinteriranje obavljeno je u tvrtki Applied Ceramics, Inc., Fremont, Kalifornija, SAD.

Kemijsku analizu sirovine aluminijevog oksida obavio je proizvođač sirovine (Alcan, Kanada), a rezultate kemijske analize keramičkog praha aluminijeva oksida proizvođač praha aluminijeva oksida (Applied Ceramics, Inc., Kalifornija, SAD). Sadržaj nečistoća u sirovini i keramičkom prahu aluminijeva oksida određen je spektrometrijskom metodom induktivno spregnutom plazmom (ICP).

3.2. PRIPREMA UZORAKA ZA ISPITIVANJE KEMIJSKE POSTOJANOSTI

Za ispitivanje kemijske postojanosti aluminijeve oksidne keramike u Applied Ceramics, Inc, napravljeno je 30 kockica dimenzija 0,8 x 1,0 x 2,0 cm.

Jedan takav keramički uzorak za ispitivanje kemijske postojanosti prikazan je na sljedećoj slici 27.



Slika 27. Sinterirani uzorak za ispitivanje kemijske postojanosti

Sinterirani uzorci u obliku kockica, navedenih dimenzija 0,8 x 1,0 x 2,0 cm, oprani su destiliranom vodom u ultrazvučnoj kupelji te su se sušili u sušioniku 4 sata na temperaturi od $150 \pm 5^\circ\text{C}$. Zatim se određivala masa te ukupna površina uzorka (cm^2). Masa uzoraka određena je na preciznoj analitičkoj vagi s točnošću mjerenja 10^{-5} g (Ohaus, Analytical plus).

3.3. ISPITIVANJE KEMIJSKE POSTOJANOSTI ALUMINIJEVE OKSIDNE KERAMIKE

Pažljivo pripremljen keramički uzorak prenesen je u polipropilensku (PP) epruvetu, te mu je dodano po 5 ml otopine korozivnog medija tako da je uzorak bio posve okružen korozivnim medijem.

Ispitivanje kemijske postojanosti aluminijske oksidne keramike provedeno je u vremenu od 24, 48, 72, 120, 168, 240 sati, odnosno, u vremenu od 1, 2, 3, 5, 7 i 10 dana. Sva ispitivanja provedena su paralelno na 10 uzoraka u otopinama kloridne kiseline koncentracije 2 % HCl, 10 % HCl i 20 % HCl.

Težište eksperimentalnog ispitivanja kemijske postojanosti aluminijske oksidne keramike je na količini eluiranih iona, što su pokazali i literaturni podaci.

Nakon isteka navedenih vremenskih intervala otopina je odijeljena od keramike. Uzorci keramike su isprani destiliranom vodom te osušeni na temperaturi od 150 °C i izmjerena im je masa. Budući da nije bilo mjerljivih promjena mase uzoraka keramike (mjerenjem mase analitičkom vagom s točnošću od 10^{-5} g) u izdvojenim eluatima određena je masena koncentracija iona Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^{+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} i Si^{4+} .

Masena koncentracija navedenih iona određena je atomskim apsorpcijskim spektrofotometrom (AAS, AA-6800, Shimadzu).

Uvjeti određivanja koncentracije iona Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^{+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} i Si^{4+} u eluatima nakon procesa korozije prikazani su u tablici 11.

Tablica 11. Uvjeti mjerenja koncentracije iona Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^{+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} i Si^{4+} AAS metodom

Kemijski element	Valna duljina, λ , nm	Izvor zračenja	Gorivi plin
Aluminij (Al)	309,3	šuplja katoda od Al	Acetilen + dušični oksidul
Kalcij (Ca)	422,7	šuplja katoda od Ca	Acetilen + zrak
Natrij (Na)	589,0	šuplja katoda od Na	Acetilen + zrak
Željezo (Fe)	248,3	šuplja katoda od Fe	Acetilen + zrak
Magnezij (Mg)	285,2	šuplja katoda od Mg	Acetilen + zrak
Silicij (Si)	251,6	šuplja katoda od Si	Acetilen + dušični oksidul

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. KEMIJSKI SASTAV SIROVINE I KERAMIČKOG PRAHA Al_2O_3

Rezultati kemijske analize sirovine aluminijevog oksida prema deklaraciji proizvođača sirovine (Alcan, Kanada) i keramičkog praha prema deklaraciji proizvođača keramičkog praha aluminijeva oksida (Applied Ceramics, Inc., Kalifornija) prikazani su u tablici 12.

Tablica 12. Kemijski sastav uzorka sirovine i granulata aluminijevog oksida (Al_2O_3)

uzorak Al_2O_3	Maseni udio w, %								
	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	TiO_2	ZnO	LiO_2	Al_2O_3
Sirovina	0,049	0,01	0,02	0,03	--	--	--	--	ostatak
Granule	0,066	0,015	0,02	0,05	0,013	0,002	0,001	0,005	ostatak

Na temelju rezultata kemijske analize keramičkog praha aluminijeva oksida (tablica 8) može se uočiti da prah sadrži 99,8 % Al_2O_3 .

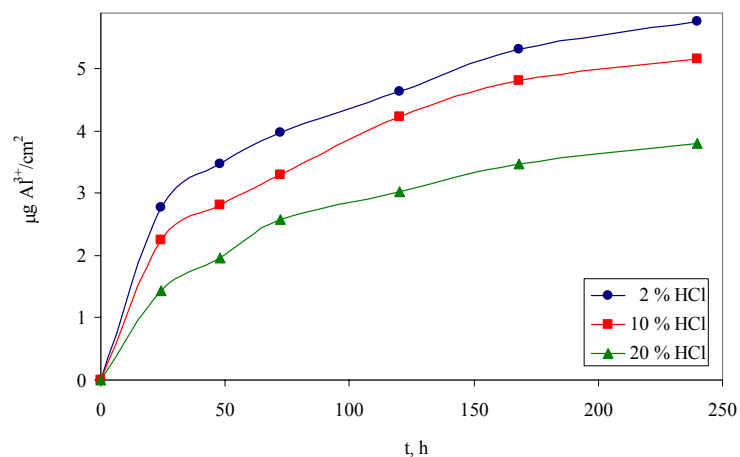
4.2. REZULTATI ISPITIVANJA KEMIJSKE POSTOJANOSTI Al_2O_3 KERAMIKE

Ispitan je utjecaj koncentracija otopine kloridne kiseline na količinu eluiranih iona Al^{3+} iz aluminijeve oksidne keramike ovisno o vremenu. Sva ispitivanja su provedena u otopinama kloridne kiseline već navedenih masenih koncentracija: 2 %, 10 %, 20 % HCl.

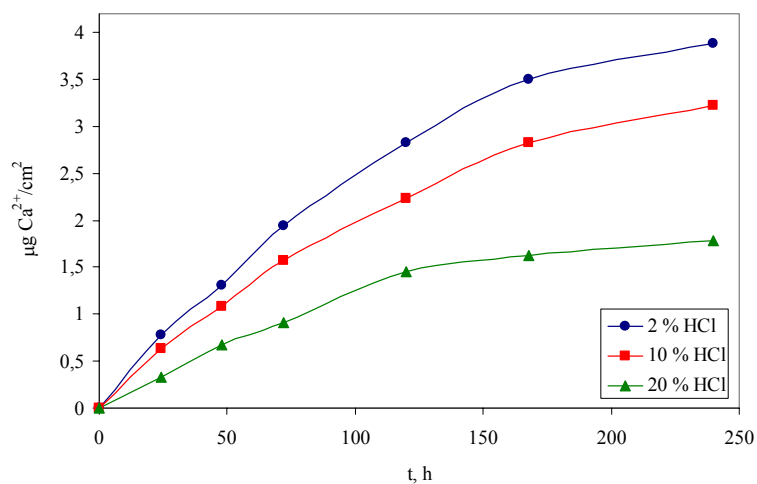
4.2.1. Količina eluiranih iona iz Al_2O_3 keramike

Grafički prikaz ovisnosti količine eluiranih iona Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Si^{4+} iz aluminijeve oksidne keramike ovisno o vremenu kontakta pri različitim masenim koncentracijama kloridne kiseline prikazani su na slikama 28-33.

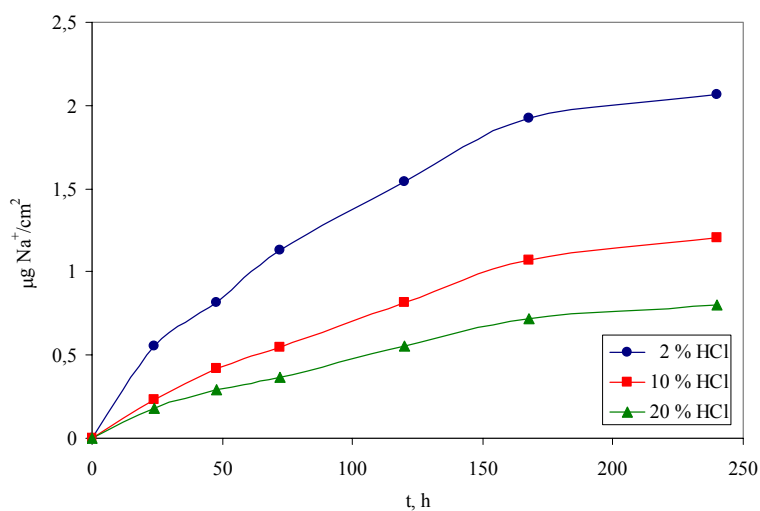
Prikazani rezultati pokazuju da količina eluiranih iona rase s porastom vremena i najizraženija je u prvih 24 sata, a zatim se proces usporava.



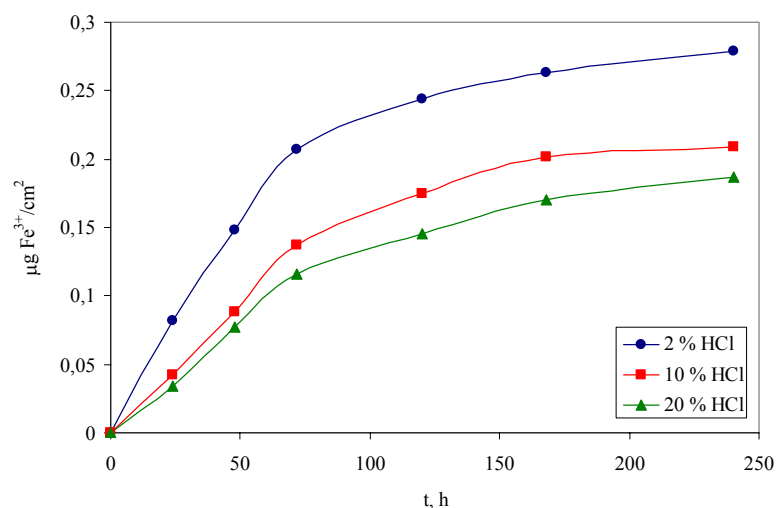
Slika 28. Količine eluiranih Al^{3+} iona iz Al_2O_3 keramike ovisno o vremenu kontakta pri različitim koncentracijama HCl kiseline



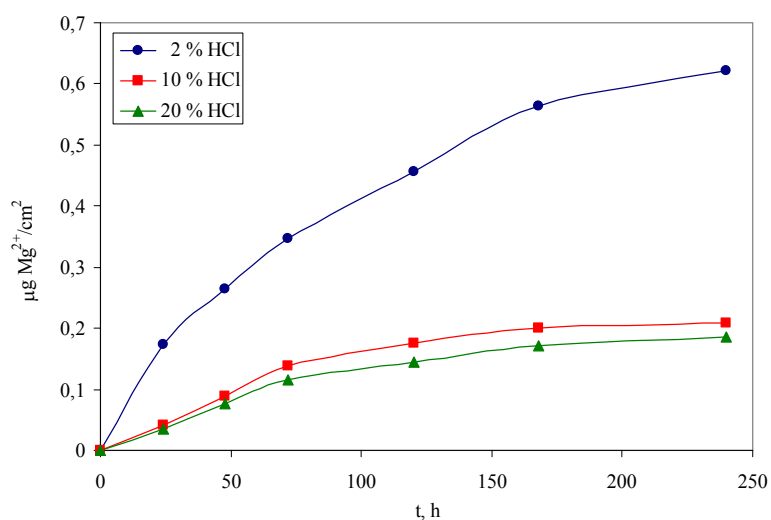
Slika 29. Količine eluiranih Ca^{2+} iona iz Al_2O_3 keramike ovisno o vremenu kontakta pri različitim koncentracijama HCl kiseline



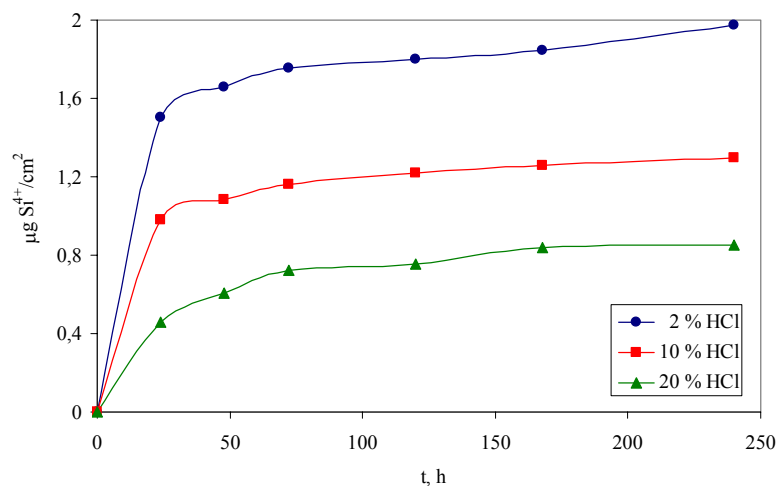
Slika 30. Količine eluiranih Na^+ iona iz Al_2O_3 keramike ovisno o vremenu kontakta pri različitim koncentracijama HCl kiseline



Slika 31. Količine eluiranih Fe^{3+} iona iz Al_2O_3 keramike ovisno o vremenu kontakta pri različitim koncentracijama HCl kiseline



Slika 32. Količine eluiranih Mg^{2+} iona iz Al_2O_3 keramike ovisno o vremenu kontakta pri različitim koncentracijama HCl kiseline



Slika 33. Količine eluiranih Si^{4+} iona iz Al_2O_3 keramike ovisno o vremenu kontakta pri različitim koncentracijama HCl kiseline

Na temelju rezultata prikazanih na slikama 28-33 može se uočiti da su se tijekom izloženosti otopinama kloridne kiseline različitih masenih koncentracija eluirali ioni Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} i Fe^{3+} .

Pored iona Al^{3+} , koji pripadaju osnovnom materijalu, u eluatima su određeni i ioni Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} i Fe^{3+} , koji pripadaju nečistoćama, te ioni Mg^{2+} , koji se dodaju u obliku MgO kao pomoćno sredstvo za sinteriranje.

Može se uočiti da količina eluiranih iona Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} i Fe^{3+} ovisi o koncentraciji korozivnog medija i vremenu izloženosti. Najveća količina eluiranih iona izmjerena je u kloridnoj kiselini najniže masene koncentracije (2 % HCl), a s povećanjem koncentracije (10 % HCl i 20 % HCl) se smanjuje.

Općenito, sklonost koroziji (količina eluiranih iona Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Si^{4+}) Al_2O_3 keramike raste s porastom vremena korozije, a smanjuje se povećanjem koncentracije kiseline. [15-17]

4.2.2. Konstanta brzine korozije Al_2O_3 keramike u vodenoj otopini HCl

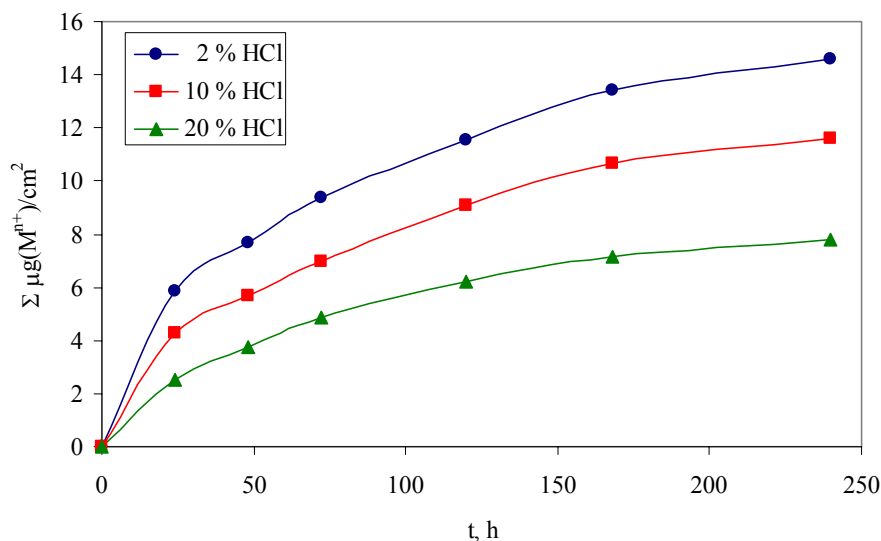
Kako je pokazano prijašnjim dijagramima, količina eluiranih iona linearno raste u prva 24 sata, a onda se proces usporava. Ta ovisnost količine pojedinih eluiranih iona o vremenu kontakta keramike s agresivnim medijem može se prikazati kao mjera brzine korozije. Brzina korozije u kloridnoj kiselini slijedi zakon parabole.

Brzina korozije aluminijske oksidne keramike u različitim masenim koncentracijama HCl kiseline, u kojima je provedeno ispitivanje, može se iskazati jednostavnim oblikom parabolnog zakona, koji se često koristi u obradi rezultata korozijskog procesa [7]:

$$\left(\sum \mu\text{gM}^{n+} / \text{cm}^2 \right)^2 = K_p \cdot t$$

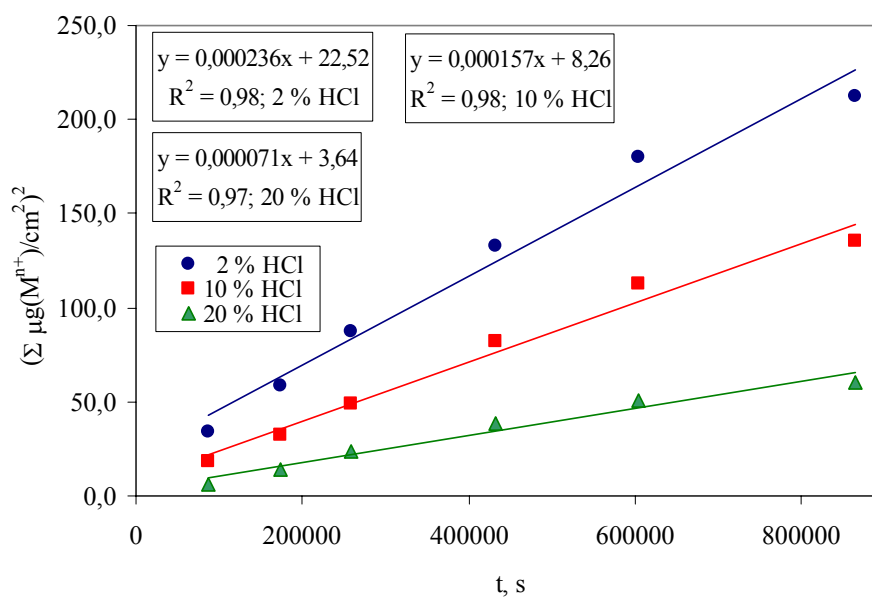
- K_p ($\mu\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$) parabolna konstanta brzine korozije,
- t (s) vrijeme izlaganja djelovanju korozivne otopine,
- $\sum \mu\text{gM}^{n+} / \text{cm}^2$ ukupna količina eluiranih iona (Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} i Fe^{3+}) po jedinici površine.

Na slici 34 prikazana je ukupna količina svih eluiranih iona (zbroj količine eluiranih iona Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} i Fe^{3+}) iz aluminijske oksidne keramike u određenim vremenima u otopinama kloridne kiseline.



Slika 34. Ovisnost ukupne količine eluiranih iona (zbroj količine eluiranih iona Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} Si^{4+} i Fe^{3+}) iz Al_2O_3 keramike o vremenu pri različitim masenim koncentracijama HCl otopine

Prikaže li se grafički ovisnost kvadrata ukupne količine eluiranih iona o vremenu izloženosti dobiva se linearan odnos (pravac). Iz nagiba pravca dobivene su vrijednosti parabolne konstante brzine korozije (slika 35).



Slika 35. Linearna ovisnost kvadrata ukupne količine eluiranih iona u HCl kiselini o vremenu, za određivanje vrijednosti parabolne konstante brzine reakcije

Vrijednosti parabolne konstante brzine korozije kao i pripadajući koeficijenti korelacije dati su u tablici 13.

Tablica 13. Vrijednosti parabolne konstante brzine korozije (K_p) za Al_2O_3 keramiku u različitim koncentracijama otopine kloridne kiseline (HCl)

Medij	Masena koncentracija otopine, %	Konstanta brzine korozije K_p , $\mu g^2 cm^{-4} s^{-1}$	Koeficijent korelacije R^2
HCl	2 %	$23,6 \cdot 10^{-5}$	0,98
	10 %	$15,7 \cdot 10^{-5}$	0,97
	20 %	$7,1 \cdot 10^{-5}$	0,96

Konstanta brzine korozije je najveća u otopini najniže koncentracije, odnosno, u vodenoj otopini masene koncentracije 2 % HCl.

Porastom koncentracija navedenih medija konstante brzine reakcija opadaju.

4.2.3. Stupnjevi otapanja kemijskih elemenata

Da bi se dobio uvid u topljivost pojedinih sastojaka keramičkog uzorka iz količine eluiranih iona Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} i Fe^{3+} , izračunat je **stupanj otapanja** za svaki kemijski element prema sljedećem izrazu [18]:

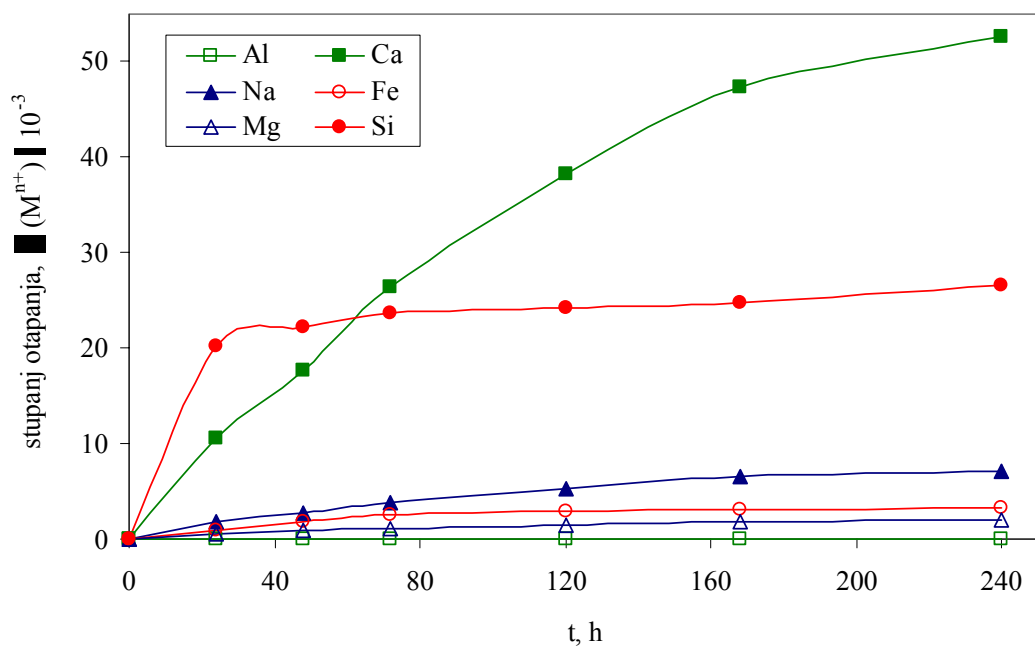
$$\chi_i = \frac{A}{B}$$

A- masa pojedinog eluiranog iona u korozivnom mediju (izmjereno na AAS),

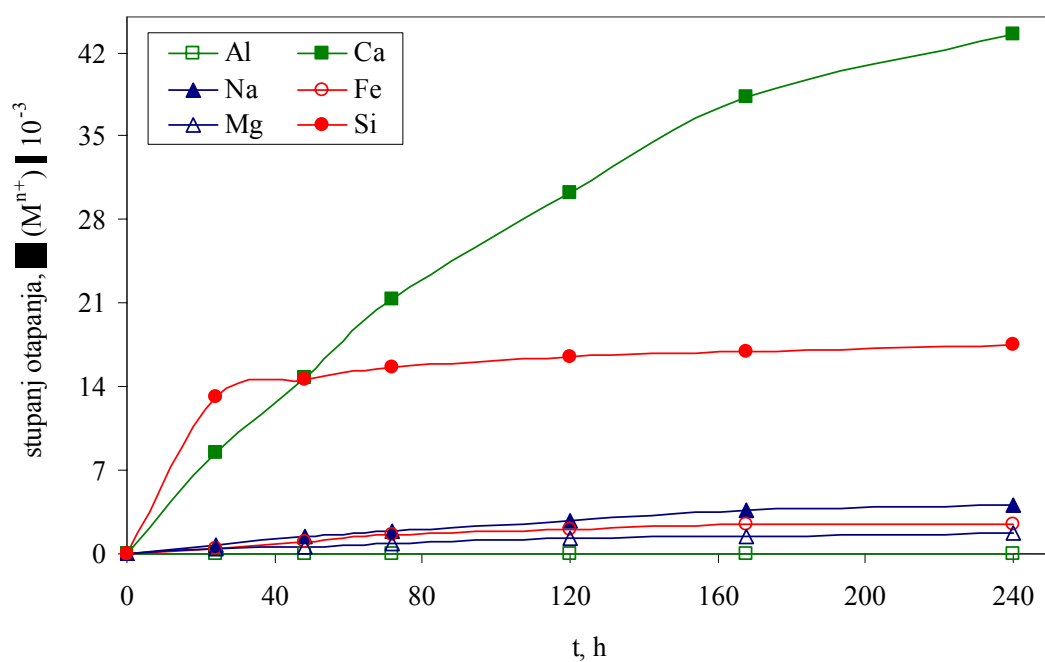
B – masa pojedinog iona u keramičkom materijalu,

i – pojedini kemijski element.

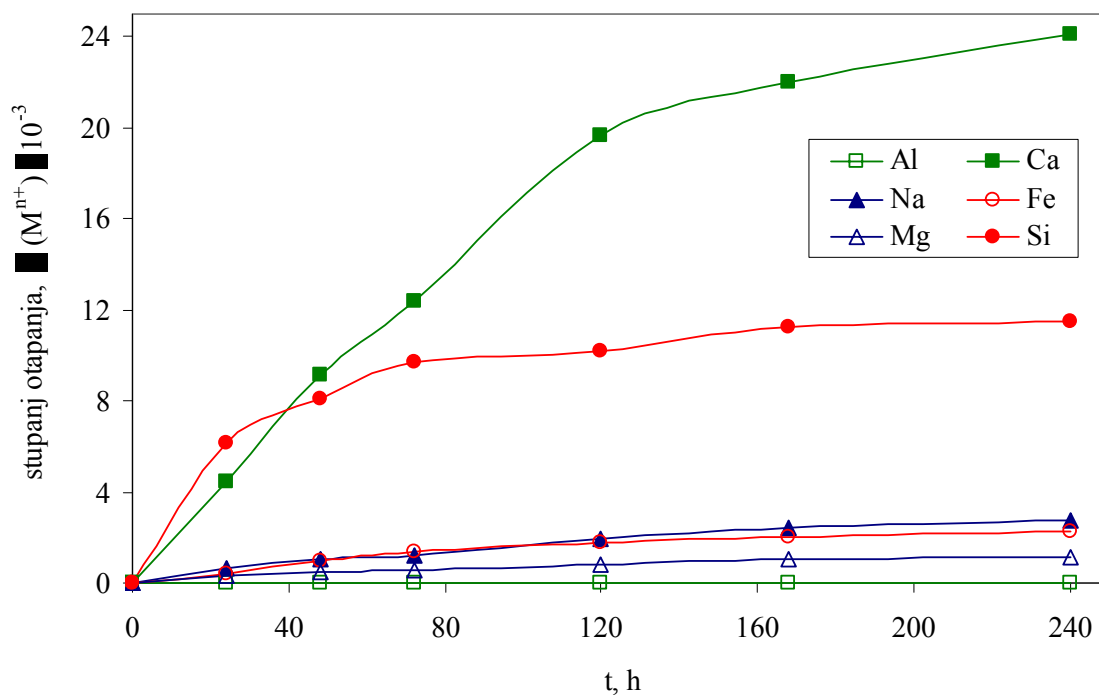
Na slikama 36, 37 i 38 prikazan je odnos stupnja otapanja pojedinih elemenata ovisno o vremenu izloženosti u različitim koncentracijama kloridne kiseline HCl.



Slika 36. Odnos stupnja otapanja pojedinih elemenata ovisno o vremenu izloženosti u 2 %-tnoj otopini HCl

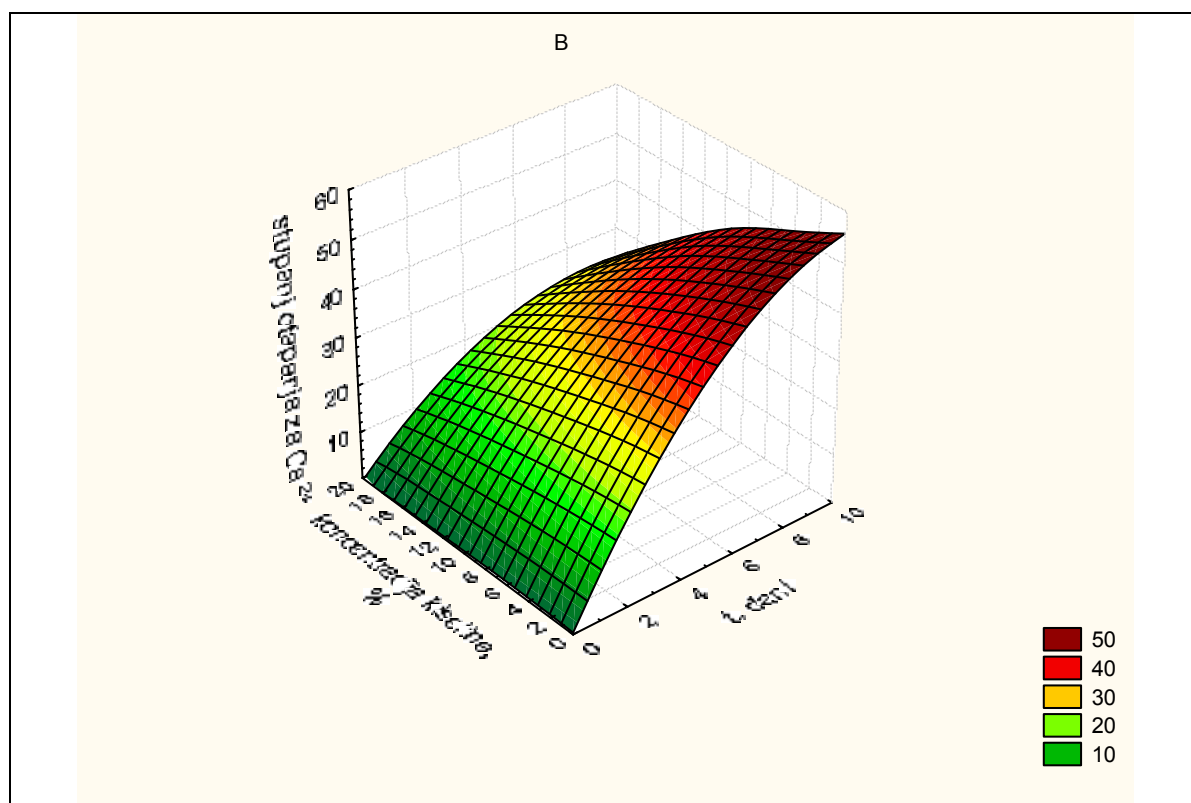
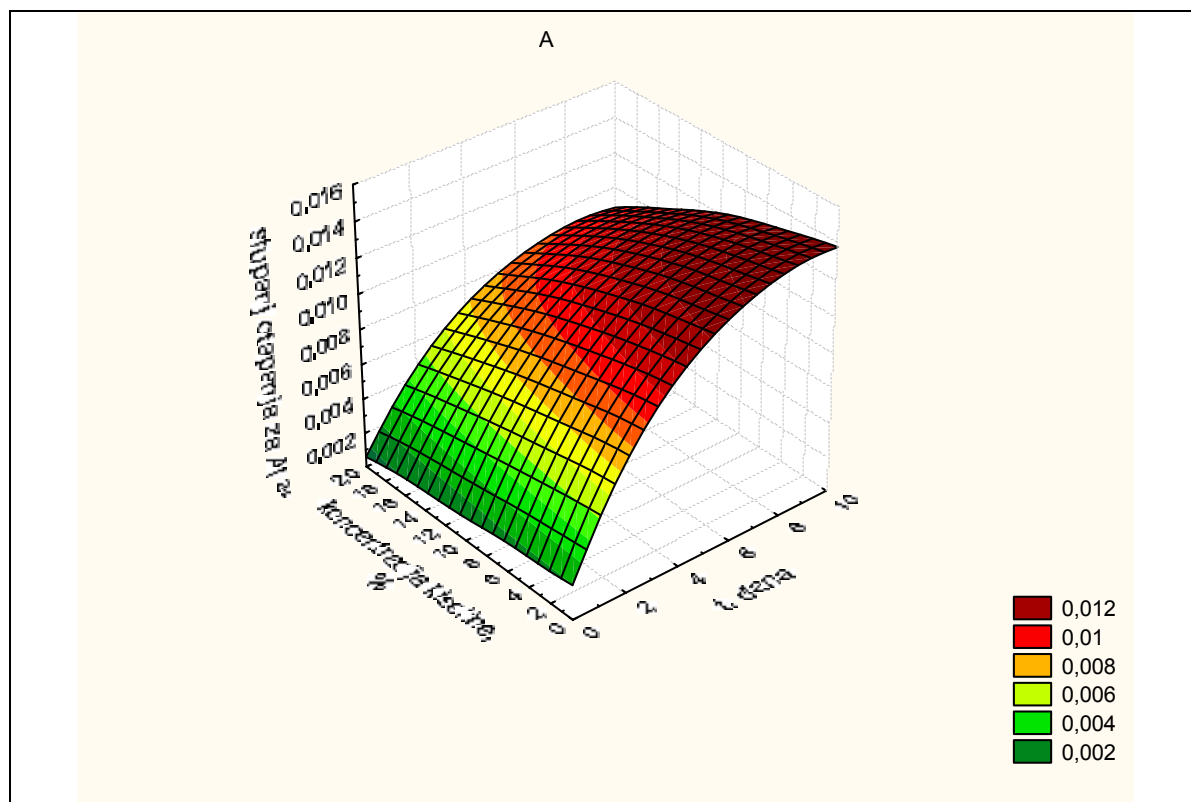


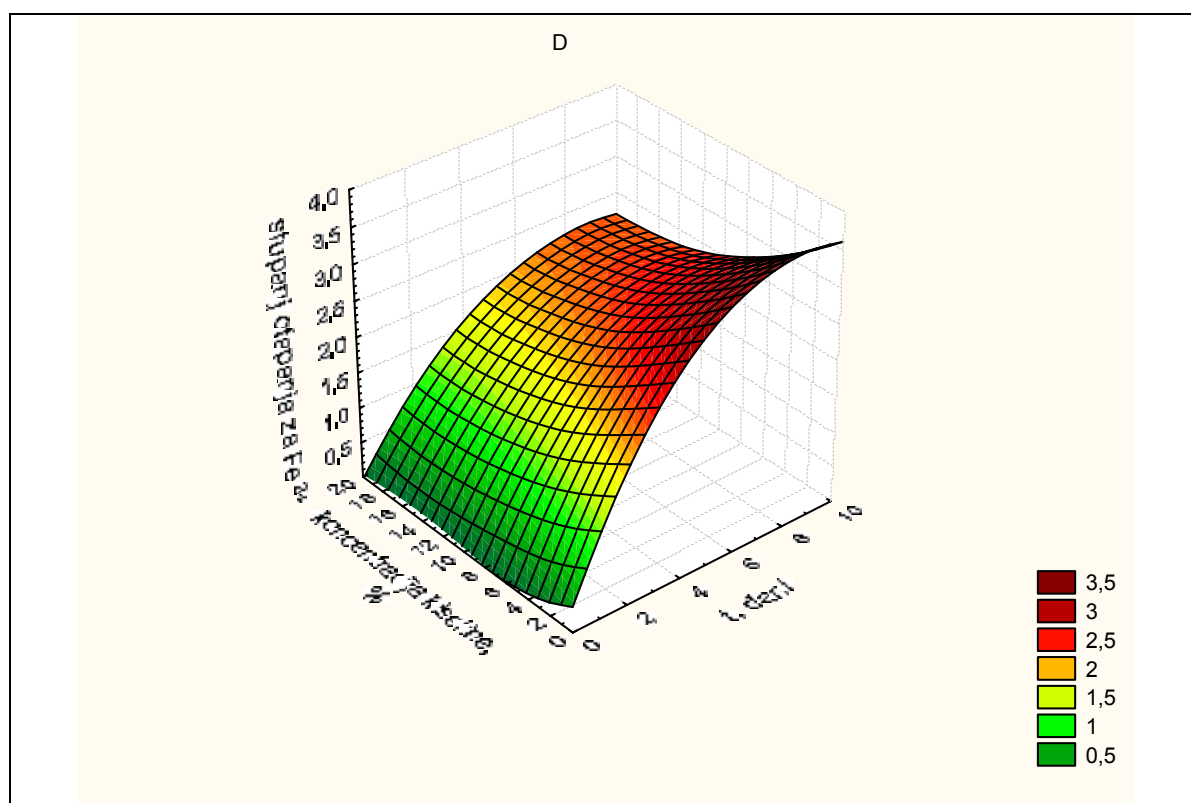
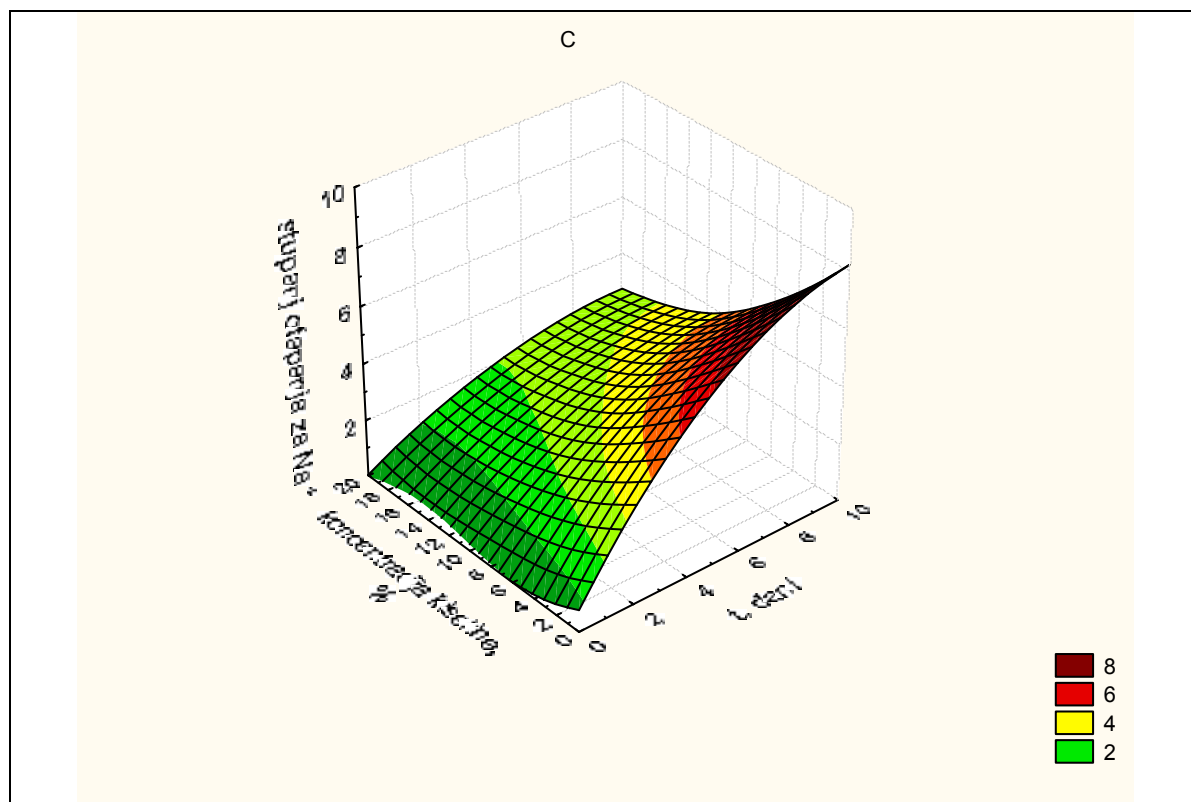
Slika 37. Odnos stupnja otapanja pojedinih elemenata ovisno o vremenu izloženosti u 10 %-tnoj otopini HCl

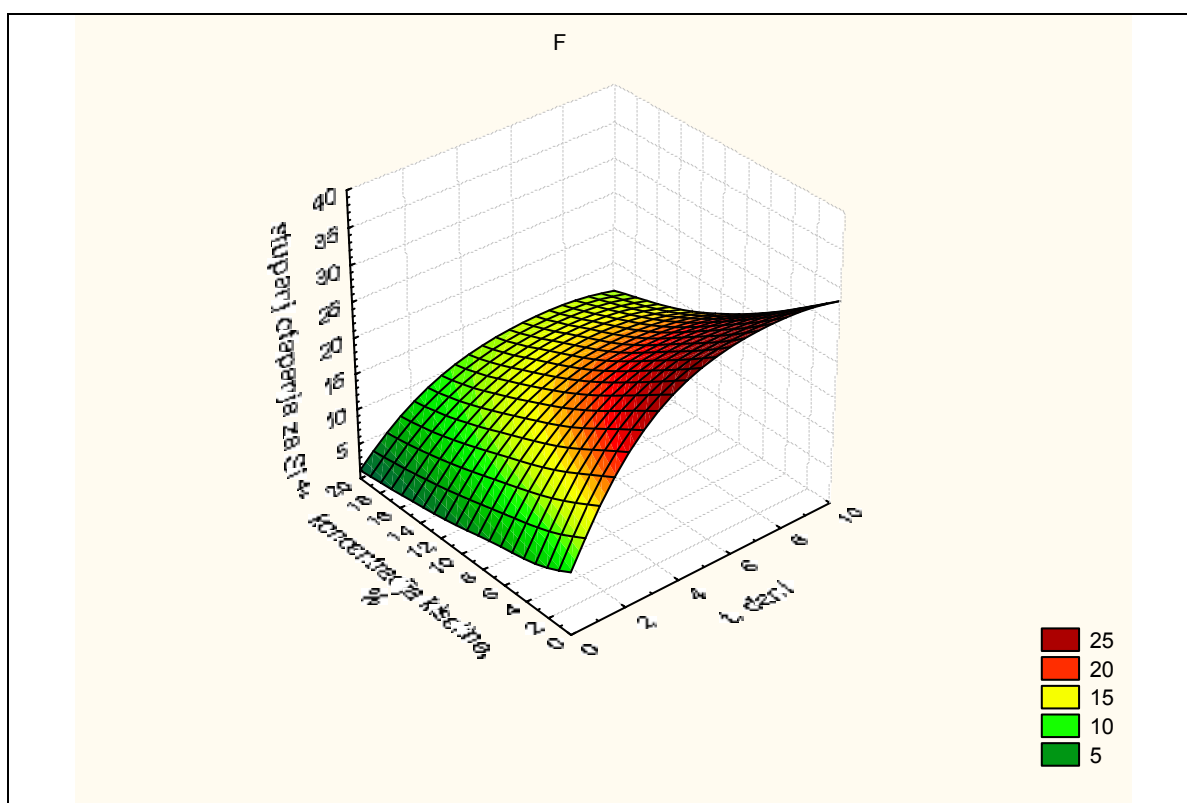
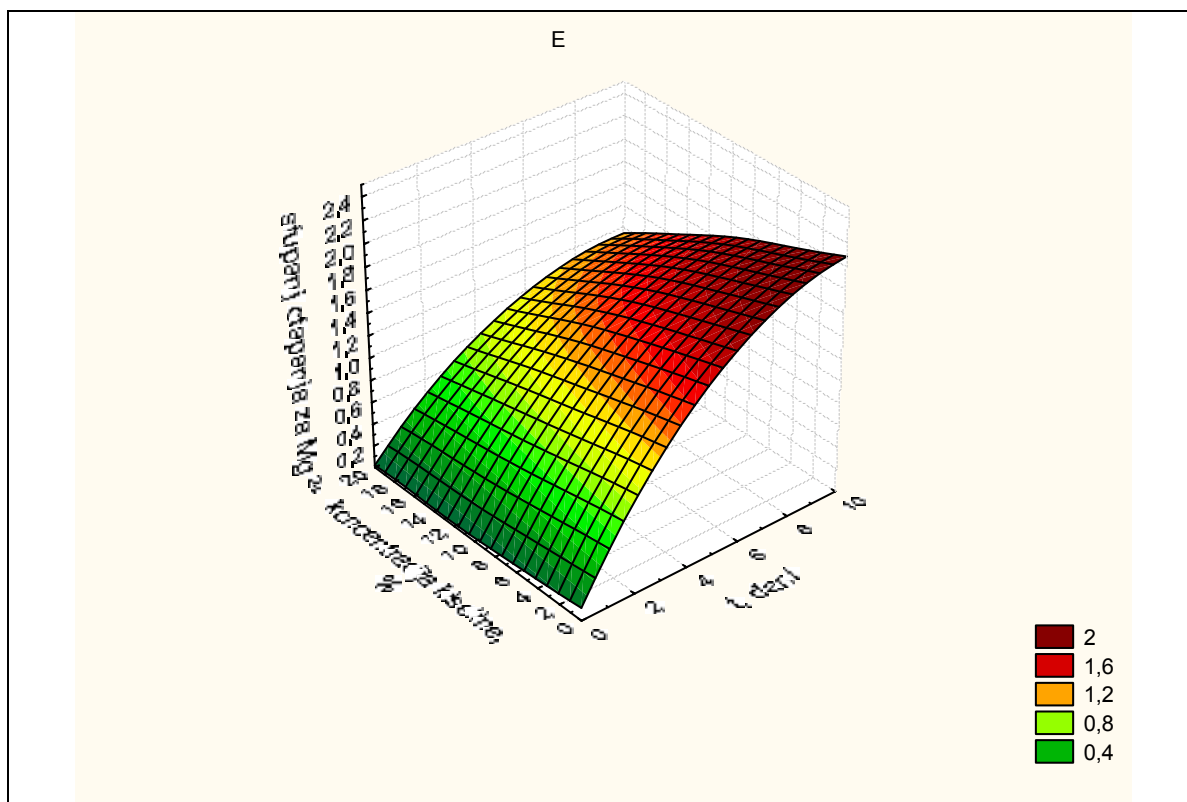


Slika 38. Odnos stupnja otapanja pojedinih elemenata ovisno o vremenu izloženosti u 20 %-tnoj otopini HCl

Na slici 39 prikazana je promjena stupnja otapanja ovisno o koncentraciji kloridne kiseline HCl i vremenu izloženosti za eluirane ione Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} , Si^{4+} i Fe^{3+} .







Slika 39. Promjena stupnja otapanja ovisno o koncentraciji kloridne kiseline i vremenu izloženosti za Al^{3+} (A); Ca^{2+} (B); Na^{+} (C); Fe^{3+} (D); Mg^{2+} (E) i Si^{4+} (F)

Neovisno o koncentracijama kloridne kiseline najveći stupanj otapanja ima kalcij, potom slijede silicij, natrij, željezo i magnezij, dok najmanji stupanj otapanja ima aluminij.

Dobiveni rezultati (slika 36, 37, 38 i 39) pokazuju da se korozija aluminijske oksidne keramike uglavnom može pripisati otapanju MgO , SiO_2 , CaO , Na_2O i Fe_2O_3 , dok je otapanje samog aluminija iz Al_2O_3 beznačajno u usporedbi sa ostalim komponentama. Dobiveni rezultati mogu se objasniti razdiobom komponentata u aluminijskoj oksidnoj keramici [15-20].

Raspodjela magnezija, kalcija, natrija, silicija i željeza u aluminijskoj oksidnoj keramici određena je njihovom sposobnošću ugradnje u strukturu aluminijske oksidne keramike. Sposobnost stvaranja čvrste otopine ovisi o razlici naboja i ionskog radijusa Mg , Ca , Na , Si , Fe i Al (tablica 14).

Tablica 14. Vrijednosti ionskih radijusa Mg , Ca , Si , Na , Fe i Al

ionski radijus, pm	Al^{3+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Si^{4+}	Fe^{3+}
	57	79	106	98	26	67

Da bi nastale čvrste otopine sa potpunom topljivošću između dvije komponente, moraju biti zadovoljeni sljedeći uvjeti [5]:

1. Tip strukture

Obje komponente moraju imati istu strukturu.

2. Faktor valencije (naboj)

Obje komponente moraju biti iste valencije (naboj). Ako ovaj uvjet nije zadovoljen pojaviti će se kristalni defekti u kristalnoj rešetki osnovne komponente (otapala).

3. Faktor veličine iona

Razlika u veličini radijusa iona otapala i otopljene tvari ne smije biti veća od $\pm 15\%$.

4. Kemijski afinitet

Komponente ne smiju imati preveliki kemijski afinitet (prekomjernu razliku u koeficijentu elektronegativnosti) jedna prema drugoj jer u tom slučaju mogu nastati kemijski spojevi.

Razlika u veličini radijusa pojedinih elemenata (otopljenih tvari) u odnosu na aluminij (otapalo) računa se prema sljedećem izrazu:

$$\text{- npr. } \Delta R (\text{Mg-Al}) = \frac{R (\text{Mg}) - R (\text{Al})}{R (\text{Al})} \cdot 100 = \frac{79-57}{57} \cdot 100 = +39 \%$$

Razlike u veličini radijusa (R) pojedinih elemenata u odnosu na aluminij kao i njihova valencija (naboj) prikazani su u tablici 15.

Tablica 15. Razlika u veličini radijusa elemenata u odnosu na aluminij i valencija (naboj)

Kemijski element	ΔR , %	Valencija
Al	0	+3
Mg	+ 39	+2
Ca	+ 86	+2
Na	+ 72	+1
Si	- 54	+4
Fe	+ 18	+3

Usporedbom naboja i ionskih radijusa Mg, Ca, Na, Si i Fe sa nabojem i ionskim radijusom Al vidljivo je da kalcij ima najveću razliku u veličini radijusa u odnosu na aluminij pa je za očekivati da će on imati i najmanju topljivost u strukturi aluminijeva oksida. Budući da su razlike u veličini radijusa svih elemenata (Mg, Ca, Na, Si, Fe) u odnosu na Al veće od $\pm 15 \%$ navedeni elementi uglavnom se neće otopiti u kristalnoj rešetki aluminijeva oksida.

Zbog navedenih razlika u veličini naboja i ionskih radijusa Mg, Ca, Na Si i Fe (u obliku oksida) segregirani su po granicama zrna keramičkog materijala [17, 18].

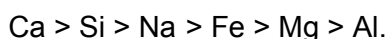
Budući da je ukupni udio MgO, CaO, Na₂O, SiO₂ i Fe₂O₃ u aluminijevoj oksidnoj keramici vrlo nizak (samo 0,164 %), to nije dovoljno da se po granicama zrna formira nova faza [15-20] pa su segregirani po granicama zrna sa neuređenom strukturom.

Kako je najveći stupanj otapanja izmjeren za elemente, koji su segregirani po granicama zrna (koji nemaju uređenu strukturu), može se zaključiti da će u procesu korozije najprije biti napadnute granice zrna (mjesto sa neuređenom strukturom). Dobiveni rezultati su u skladu sa literaturnim podacima [21-24].

5. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Rezultati ispitivanja kemijske postojanosti pokazuju da je u kloridnoj kiselini HCl izmjerena određena količina iona Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} i Fe^{3+} . Ioni Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} i Fe^{3+} pripadaju nečistoćama ili sredstvima koja se dodaju pri sinteriranju.
- Najveća količina ukupno izlučenih iona određena je u otopini kloridne kiseline najniže koncentracije, 2 % HCl, i smanjuje se s porastom koncentracije kloridne kiseline.
- Najveća brzina korozije je zabilježena pri najnižoj koncentraciji otopine, a to je 2 % HCl.
- Količina eluiranih iona raste s porastom vremena i najizraženija je u prvih 24 sata, a zatim se proces polagano usporava.
- Brzina korozije aluminijske oksidne keramike u različitim masenim koncentracijama HCl kiseline može se iskazati jednostavnim oblikom parabolnog zakona.
- Analizirajući stupnjeve otapanja pojedinog elementa može se zaključiti da najveći stupanj otapanja u otopinama kloridne kiseline svih koncentracija ima kalcij, stupanj otapanja pojedinih elemenata pada ovim slijedom:



- Može se zaključiti da se korozija odvija otapanjem MgO , CaO , Na_2O , SiO_2 i Fe_2O_3 na granici zrna, odnosno, kongurentnim otapanjem.
- Iz izmjerenih količina eluiranih iona, izračunatih vrijednosti konstanti brzine korozije i stupnjeva otapanja svih elemenata može se zaključiti da ispitivana aluminijska oksidna keramika pokazuje dobru kemijsku postojanost u otopinama kloridne kiseline.

6. LITERATURA

1. M. W. Barsoum, Fundamentals of ceramics, McGraw – Hill 1997.
2. T. Filetin, I. Kramer, Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2005.
3. keramika_korema92.pdf – Svojstva i primjena tehničke keramike, prof. dr. Tomislav Filetin
4. Đ. Španiček, L. Ćurković, Materijali I -1. dio, Interna skripta, FSB, Zagreb, 2007.
5. M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, 2003.
6. D.R. Askeland, P.P. Phule, The Science and Engineering of Materials, Thomson, Brooks/Cole, USA, 2003.
7. D. E. Clark, K. Zaitos, Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1992.
8. T. Filetin, Izbor materijala pri razvoju proizvoda, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zafreb, 2000.
9. B. L. Krasnyi, V. P. Tarasovskii, E. V. Rakhmanova, V. V. Bondar, Chemical resistance of ceramic materials in acids and alkalis, *Glass and Ceramics*, **61** (9-10), 227-339 (2004).
10. L. Ćurković, M. Fudurić Jelača, Stanislav Kurajica, Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science*, 50, 872-878 (2008).
11. R. W. Grimes, Solution of MgO, CaO, and TiO₂ in α -Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (2), 378–84 (1994).
12. R. F. Cook, A. G. Schrott, Calcium Segregation to Grain Boundaries in Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1), 50–58 (1988).
13. W. C. Johnson, D.F. Stein, Additive and impurities distributions at grain boundaries in sintered alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 485–488 (1975).
14. X. M. Yue, G. J. Zhang, T. Watanabe, and W. P. Tai, Corrosion Behavior of Single-Crystal Alumina in Argon, Air, and Water Vapor Atmospheres at 1700 – 2000 °C, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (9), 2560 – 2562 (1999).

15. M. Fudurić, L. Ćurković, S. Mahović, M. Marinković, Investigation of high purity of alumina ceramics corrosion in acid and basic aqueous solutions by measuring surface roughness, 11th International Research/Expert Conference: «Trends in the Development of Machinery and Associated Technology», TMT 2007, Hammamet, Tunisia, 363-366 (2007).
16. L. Ćurković, S. Kurajica, M. Fudurić Jelača, M. Marinković, Corrosion Behaviour of Alumina Ceramics in Aqueous HCl Solution, 12. Conference on Materials, Processes, Friction and Wear, MATRIB 2007, Vela Luka, 32-39 (2007).
17. L. Ćurković, M. Fudurić Jelača, S. Kurajica, Kinetic study of the corrosion of alumina ceramics in sulphuric acid aqueous solution, Prague, Czech Republic, (2007).
18. Q. Fang, P. S. Sidki and M. G. Holcking, The Effect of Corrosion on Ceramic Materials, *Corrosion Science*, **39** (3), 511-527 (1997).
19. L. Miller, A. Avishai, W.D. Kaplan, Solubility limit of MgO in Al₂O₃ at 1600 °C, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (1), 2841-2844 (2006).
20. C. Greskovich, J.A. Brewer, Solubility of Magnesia in Polycrystalline Alumina at High Temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2), 420-425 (2001).
21. M. Schacht, N. Boukis, E. Dinjus, Corrosion of alumina ceramics in acidic aqueous solutions at high temperatures and pressures, *J. Mater. Sci.*, **35** (24), 6251-6258 (2000).
22. J. Živko-Babić, L. Ćurković, T. Ivaniš, J. Pandurić, D. Bronić, Chemical stability of feldspatic and hydrothermal ceramics, In Proceeding of 24th Annual Conference EPA 2000, 93 (2000).
23. A.J. Gelenberg, J.M. Kane, M.B. Keller, P. Lavori, J.F. Rosenbaum, K. Cole, Comparison of standard and low serum levels of lithium for maintenance treatment of bipolar disorder, *N. Engl. J. Med.*, **321**, 1489-1493 (1989).
24. J. Živko-Babić, D. Lisjak, L. Ćurković, M. Jakovac, Estimation of Chemical Resistance of Dental Ceramics by Neural Network, *Dental Materials*, **24**, 18-27 (2008).